

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :
ORCID : - - -

Trabzon

ÖNSÖZ

“Sülfürlü Tesis Atığından Üretilen Çimentolu Macun Dolgu Malzemesinin Çevresel Etkilerinin Araştırılması” başlıklı çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda doktora tezi olarak hazırlanmıştır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Macun Dolgu Laboratuvarında gerçekleştirilmiş olup, ihtiyaç duyulan birtakım analizler hizmet alımı yoluyla; Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB), ACME ve ARGETEST Laboratuvarları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, TÜBİTAK 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı 118M505 No’lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının her aşamasında bilgi, tecrübe ve görüşlerinden yararlandığım, desteğini ve katkılarından esirgemeyen, bir bilim insanı olarak kendilerini örnek aldığım başta danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ferdi CİHANGİR olmak üzere, Sayın Prof. Dr. Bayram ERÇIKDI, Sayın Prof. Dr. Ayhan KESİMAL ve Sayın Doç. Dr. Gülşen TOZSİN’e en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana destek olan değerli meslektaş ve çalışma arkadaşlarım Dr. Öğr. Üy. Tekin YILMAZ, Arş. Gör. Dr. Serdar YAŞAR, Arş. Gör. Serkan İNAL, Arş. Gör. Serkan KAYA, Arş. Gör. Fırat AHLATÇI, Arş. Gör. Taha BOYRAZ, Arş. Gör. Taha Yavuz DEVECİ, Arş. Gör. Yunus İSKENDER ve Teknisyen İsmail USTA’ya teşekkür ederim.

Akademik kariyerim boyunca beni destekleyen değerli meslektaş ve mesai arkadaşlarım Dr. Öğr. Üy. M. Kürşat DİLMAÇ, Dr. Öğr. Üy. Erdem BAYRAK, Arş. Gör. Şerife BOĞAZKESEN ve Arş. Gör. Banu YAYLALI’ya tüm destek ve katkıları için teşekkür ederim. Çalışmada kullanılan bağlayıcı malzemenin temininde destek olan Aşkale Çimento A.Ş. ve personeline teşekkür ederim

Doktora tez çalışmamı, desteklerini esirgemeyen kıymetli annem (Hülya), babam (Mehmet), kardeşim (Gökçe) ve özellikle tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olarak bana destek olan kıymetli anneanneme (Emine) ithaf ediyorum.

Ercüment KOÇ
Trabzon, 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

“Doktora Tezi” olarak sunduğum “Sülfürlü Tesis Atığından Üretilen Çimentolu Macun Dolgu Malzemesinin Çevresel Etkilerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma 118M505 No’lu TÜBİTAK 1001 Projesi kapsamında yapılmış olup, çalışmamı Doç. Dr. Ferdi CİHANGİR’in sorumluluğunda tamamladığımı, veri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 19/07/2022

Ercüment KOÇ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Tezin Gerekçesi ve Özgün Değeri	3
1.3. Tezin Amacı.....	7
1.4. AMD'nın Belirlenmesi.....	8
1.5. Statik Testler	9
1.6. Kinetik Testler.....	12
1.7. Çimentolu Macun Dolgu Teknolojisi	14
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
2.1. Giriş.....	16
2.2. Malzeme Temini ve Ön Hazırlık	16
2.3. Fiziksel, Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyon.....	16
2.4. Numune Hazırlama	20
2.5. Statik Test (Modifiye ABH).....	22
2.6. Kinetik Test Öncesi Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyon.....	23
2.7. Kinetik Test (Nem Hücresi)	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
3.1. Asit (H ⁺) ve Sülfat (SO ₄ ⁻²) Oluşumunun Değerlendirilmesi.....	27
3.2. Ağır Metal Salınımlarının Değerlendirilmesi	32
3.3. Kimyasal ve Mineralojik Yapıdaki Değişimin Değerlendirilmesi.....	54
3.4. Oksidasyon (SO ₄ ⁻²) – Nötralizasyon (Ca+Mg+Mn) Eğrilerinin Değerlendirilmesi ..	58
3.5. Ağır Metal Salınımlarının İçme Suyu Standartlarına Göre Değerlendirilmesi.....	61

4. SONUÇLAR	63
5. ÖNERİLER	65
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	



Doktora Tezi

ÖZET

SÜLFÜRLÜ TESİS ATIĞINDAN ÜRETİLEN ÇİMENTOLU MACUN DOLGU MALZEMESİNİN ÇEVRESEL ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ercüment KOÇ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ferdi CİHANGİR
2022, 74 Sayfa

Bu tez çalışmasında, sülfür içeren (%28,7 S) cevher zenginleştirme tesisi atığından üretilen çimentolu macun dolgu (ÇMD) malzemesinin çevresel etkisini değerlendirmek amacıyla; atık ve iki farklı yapısal formda (bütün ve taneli) hazırlanan ÇMD numuneleri üzerinde kimyasal, fiziksel karakterizasyon analizleri, statik modifiye asit baz hesabı (ABH) ve kinetik nem hücresi testi (NHT) yapıldı. Bu tez çalışması ÇMD malzemesi üzerinde NHT yapılan ülkemizdeki ilk çalışmadır. Dayanım özelliklerinin belirlenmesi amacı için üretilen ÇMD malzemesi üzerinde ayrıca tek eksenli basınç dayanımı testleri yapıldı. Yapılan deneysel çalışmalar ile atık ve ÇMD numunelerinin asit maden drenajı (AMD) oluşturma potansiyelleri ve ağır metal salınımları araştırıldı. Bu kapsamda 40 hafta boyunca numunelerin oksidasyon ve metal salınım karakteristikleri gözlemlendi. ÇMD numunelerine ait pH değerleri deney süresince nötr seviyelere (pH 7) yakın seyrederken, atık numunesine ait pH değerlerinin 12. haftadan itibaren asidik karakter kazandığı görülmüştür. Deney süresince atık malzemede gerçekleşen ortalama SO_4^{2-} salınımlarının taneli yapıdaki ÇMD (ÇMD(R)) numunelerinden 4,3 kat, bütün yapıdaki ÇMD (ÇMD(B)) numunelerinden ise 10,8 kat yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, atık numunesine ait metal salınımlarının 10-14. haftadan itibaren artan bir trend izlediği, ancak ÇMD numunelerine ait metal salınımlarının ise deney süresince çok daha düşük seviyelerde ve stabil bir seyir izlediği görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde; iyi tasarlanmış ÇMD malzemesinin AMD oluşumunun ve metal salınımlarının önlenmesinde oldukça etkili olduğu, sülfür içeren atıkların yönetimi açısından ÇMD teknolojisinin kullanılmasının çevresel ve teknik açıdan önemli faydalar sağlayabileceği görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Sülfürlü atık, Çimentolu macun dolgu, Kinetik nem hücresi testi, Statik test, Asit maden drenajı, Ağır metal salınımı

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE ENVIRONMENTAL EFFECTS OF CEMENTED PASTE BACKFILL MADE FROM SULFURIC MILL TAILING

Ercüment KOÇ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ferdi CİHANGİR
2022, 74 Pages

In this study, in order to investigate the environmental effects of cemented paste backfill (CPB) material produced from sulfide-containing (28,7 %) mill tailings; chemical, physical characterization analyzes, static modified acid base accounting (ABA) and kinetic humidity cell tests (HCT) were performed on tailings and CPB samples prepared in two different structural forms (monolithic and granular). The HCT test was performed on CPB for the first time in our country in this study. In order to determine its strength properties, uniaxial compressive strength tests were also performed on CPB materials. Owing to the experimental studies, acid mine drainage (AMD) potentials of the tailings and CPB samples and heavy metal releases were investigated. In this context, the oxidation and metal release characteristics of the samples were observed for 40 weeks. While the pH values of the CPB samples were close to neutral levels (pH 7) throughout the experiment, it was observed that pH values of the tailings gained an acidic character after the 12th week. During the experimental studies, average SO_4^{2-} releases in the tailings material were observed to be 4.3 times higher than the granular CPB (CPB(G)) samples, and 10.8 times higher than the monolithic CPB (CPB(M)) samples. On the other hand, it was observed that the metal releases of the tailings followed an increasing trend after the 10-14th week, but the metal releases of the CPB samples were at much lower levels and remained stable throughout the experiment. According to the obtained findings well-engineered CPB material is very effective on the inhibition of AMD formation and metal releases. From this point of view, CPB technology enables environmentally friendly mining operations for the management of sulfidic mill tailings providing great technical and environmental benefits.

Keywords: Sulfide-rich tailings, Cemented paste backfill, Kinetic humidity cell test, Static test, Acid mine drainage, Heavy meal release.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Yeraltı macun dolgu uygulaması (Yılmaz vd., 2004).....	2
Şekil 2. Sülfürlü atıkların karakterizasyon şeması (Aka, 2018'den değiştirilerek alınmıştır).....	9
Şekil 3. Tez kapsamında yapılan çalışmaların akım şeması	17
Şekil 4. Atık malzemesine ait tane boyut dağılımı	18
Şekil 5. Deneyisel çalışmalarda kullanılan atığın XRD paterni.....	19
Şekil 6. Macun dolgu karışımı ve numunelerinin hazırlanması süreci.....	20
Şekil 7. Tek eksenli basınç dayanımı testlerinin gerçekleştirilmesi	21
Şekil 8. ÇMD(B) ve ÇMD(R) numunelerinin hazırlanması.....	21
Şekil 9. Modifiye ABH'ya (Lawrence, 1990) göre gerçekleştirilen statik test çalışmaları.....	22
Şekil 10. Macun dolgu karışımının kinetik test öncesi XRD paterni	24
Şekil 11. Örneklerin hücrelere yerleştirilmesi (a- rendelenmiş numune; b- bütün numune; c- malzemelerin nem içeriklerinin belirlenmesi).....	25
Şekil 12. Gerçekleştirilen standart nem hücreli kinetik test çalışmaları.....	26
Şekil 13. pH, EC ve SO ₄ ⁻² analizlerinin yapılması.....	26
Şekil 14. Kinetik test sonucu süzüntü sularında haftalık yapılan pH, SO ₄ ⁻² ve EC ölçüm sonuçları.....	28
Şekil 15. Bütün (monolitik) macun dolgu numunelerinin 40 haftalık kinetik test öncesi ve sonrası görünüşleri	29
Şekil 16. Kinetik test sonucu atık malzemeye ait süzüntü suyunun zamana bağlı renk değişimi (H: Hafta).....	30
Şekil 17. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Al değerleri	37
Şekil 18. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif As değerleri	38
Şekil 19. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Cu değerleri	39
Şekil 20. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Ba değerleri	40
Şekil 21. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Ca değerleri	41
Şekil 22. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Cd değerleri	42

Şekil 23.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Co değerleri	43
Şekil 24.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Fe değerleri	44
Şekil 25.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif K değerleri	45
Şekil 26.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Mg değerleri	46
Şekil 27.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Mn değerleri	47
Şekil 28.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Mo değerleri	48
Şekil 29.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Na değerleri	49
Şekil 30.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Ni değerleri	50
Şekil 31.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Pb değerleri	51
Şekil 32.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Sr değerleri	52
Şekil 33.	Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Zn değerleri	53
Şekil 34.	Kinetik nem hücresi testi sonucunda sülfürlü atığın ve macun dolgunun mineralojik bileşiminin değişimi	56
Şekil 35.	Atık malzeme ve macun dolgu numunelerine ait oksidasyon (SO_4^{2-})-nötralizasyon ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) eğrileri	59
Şekil 36.	Macun dolgu numunelerinin nötralizan ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) ve sülfür (SO_4^{2-}) içeriklerinin tükenim sürelerinin tahmini	60

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Karbonat (fişirdama) testi ile uygun asit miktarı ve derişiminin belirlenmesi (Sobek vd., 1978).....	10
Tablo 2. Bazı referans nötralizan minerallerin göreceli tepkime hızları (Morin ve Hutt, 2001).....	11
Tablo 3. Statik test sonuçlarına göre AMD potansiyelinin farklı araştırmacılar tarafından yorumlanması (White vd., 1997; Benzaazoua vd., 2004)	12
Tablo 4. Malzemelerin incelik modülü sonuçları	18
Tablo 5. Kimyasal analiz sonuçları.....	19
Tablo 6. Deneysel çalışmalarda kullanılan macun dolgu karışım dizaynı.....	20
Tablo 7. Macun dolgu numunelerinin tek eksenli basınç dayanımı sonuçları.....	21
Tablo 8. Kinetik test öncesi atık ve macun dolgu numuneleri için yapılan statik test sonuçları.....	23
Tablo 9. Atık malzeme ve macun dolgu karışımının kinetik test öncesi kimyasal bileşimi ve sülfidik sülfür içerikleri.....	23
Tablo 10. Atık malzeme ve macun dolgu karışımının kinetik test öncesi mineralojik bileşimi	24
Tablo 11. 40 hafta boyunca standart nem hücreli kinetik teste tabi tutulan örnekler	25
Tablo 12. Su analizlerinde bakılan parametreler	26
Tablo 13. Atık malzeme ve macun dolgu karışımlarının kinetik test öncesi ve sonrası toplam kükürt ve sülfidik sülfür içerikleri	54
Tablo 14. Atık malzeme ve macun dolgu karışımlarının kinetik test öncesi ve sonrası kimyasal bileşimi içerikleri.....	55
Tablo 15. Atık malzeme ve macun dolgu karışımlarının standart kinetik test döngüsü sonrasında mineralojik bileşimlerindeki değişim	55
Tablo 16. Oksidasyon-nötralizasyon eğrilerine ait eğim değerleri ve korelasyon (r) katsayıları.....	58
Tablo 17. Numunelerin nötralizasyon-oksidasyon içeriklerini tüketim oranları ve süreleri	61
Tablo 18. Haftalık çözeltilerdeki metalik konsantrasyonların TS 266 ve EPA (2009) içme suyu kriterlerine göre değerlendirilmesi	61

SEMBOLLER DİZİNİ

ABA	: Acid base accounting
ABH	: Asit baz hesabı
AKD/AMD	: Asit kaya drenajı / asit maden drenajı
AMD	: Acid mine drainage
AP	: Asit üretme potansiyeli
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AÜP	: Asit üretim potansiyeli
BCR	: British Columbia Research
CPB	: Cemented paste backfill
CPB(G)	: Granular cemented paste backfill
CPB(M)	: Monolithic cemented paste backfill
C-UK	: C Sınıfı uçucu kül
ÇMD	: Çimentolu macun dolgu
ÇMD(B)	: Bütün haldeki çimentolu macun dolgu
ÇMD(R)	: Rendelenmiş çimentolu macun dolgu
EC	: Electrical conductivity
EN	: European
EPA	: U.S. Environmental Protection Agency
HCT	: Humidity cell test
INAP	: The International Network for Acid Prevention
İYA	: İnşaat yıkıntı artığı
KA	: Kireçtaşı artığı
KT	: Kolon yesti
KTÜ	: Karadeniz Teknik Üniversitesi
MA	: Mermer artığı
N	: Normalite
NAÜ	: Net asit üretimi
NHT	: Nem hücresi testi
NNO	: Net nötralizasyon oranı
NNP	: Net nötralizasyon potansiyeli

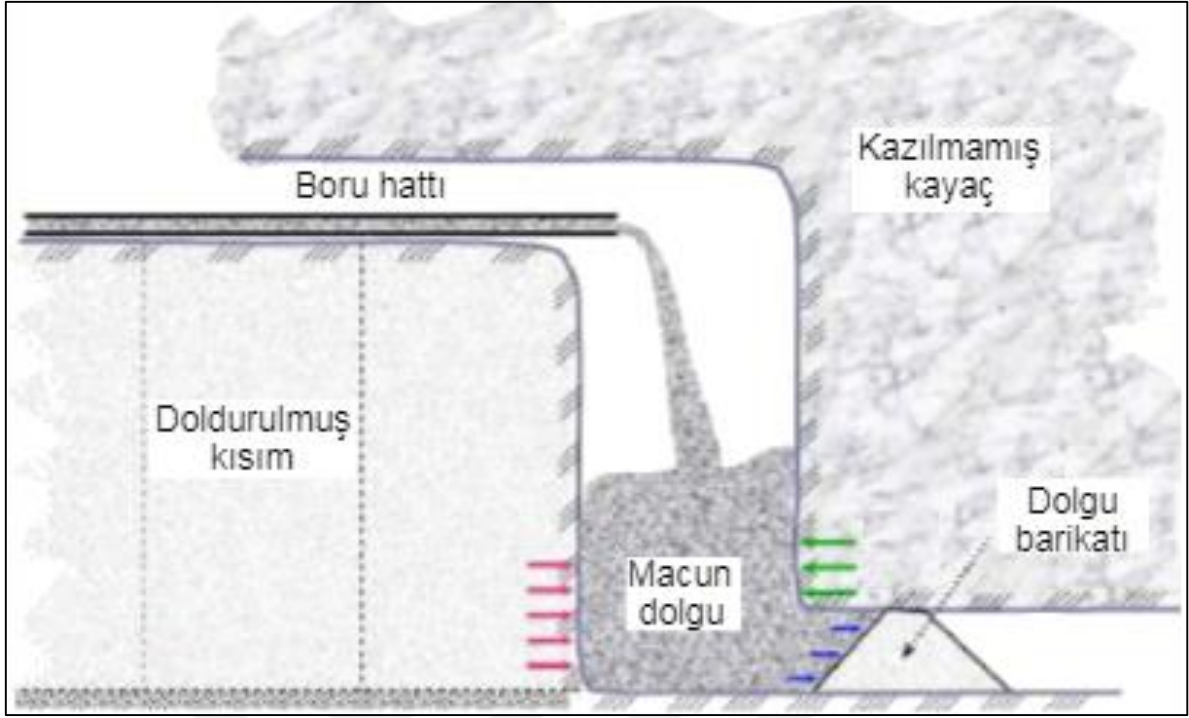
NP	: Nötralizasyon potansiyeli
PÇ	: Portland çimento
pH	: Potansiyel hidrojen
SDÇ	: Sülfata dayanıklı çimento
TÇMB	: Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
YFC	: Yüksek fırın Cürufu



1. GENEL BİLGİLER

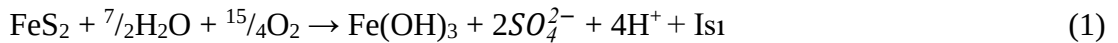
1.1. Giriş

Cevher zenginleştirme tesislerinden çıkan sülfür içerikli ($>0,1$ S) maden atıkları ülkemizdeki yasa ve yönetmelikler gereğince çevresel açıdan tehlike arz edebilecek maden atıkları sınıfında bulunmakta ve maden atıkları yönetimi yönetmeliğine uygun olacak şekilde kontrol altına alınmaktadır. Bu atıklar genellikle pulp halde atık barajlarında, derin deniz deşarjı tekniği ile deniz tabanlarında veya macun dolgu malzemesine dönüştürülerek yer altı kazı (üretim) boşluklarında depolanmaktadır. Cevher zenginleştirme işlemleri sonucunda meydana gelen atıklar kullanılarak oluşturulan çimentolu macun dolgu (ÇMD) yönteminin; atık yönetiminde maliyetlerin azaltılması, sülfürlü atıkların nötralizasyon potansiyellerinin artırılması; geçirimsizliği düşük çimentolu ortamlarda atıkların güvenli şekillerde saklanması, cevher kazanım oranının artırılması ve asit maden drenajı (AMD) oluşumunun önlenmesi veya azaltılması gibi ekonomik, işlevsel, teknolojik ve çevresel faydalar sağlaması sebepleriyle en uygun atık yönetimi tekniklerinden biri olduğu görülmektedir (E.C., 2009; Erçikdi vd., 2017; Yılmaz, 2019). ÇMD teknolojisinin kullanımı ve yaygınlaşması sayesinde atık barajlarında depolanan ve çevresel açıdan tehlike arz etme potansiyeli taşıyan sülfürlü atıkların yaklaşık olarak %50-55'lik bir kısmının güvenli yer altı üretim boşluklarında depolanması sağlanabilmektedir (Yılmaz, 2019). Atık barajları, genellikle ekonomik olmayan düşük tenörlü metalik cevherler, büyük miktarlarda kimyasal olarak işlenmiş atık ve sülfür mineralleri içerdiklerinden dolayı AMD'ye ve ağır/toksik metal kirliliklerine neden olma potansiyeli taşıyan kaynaklardır. Ayrıca atık barajlarının temel/yapısal sorunlar, taşma, deprem vb. gibi nedenlerle çökmesi yada sızdırması çevresel açıdan geri döndürülemez zararlar verebilmektedir. Dünya genelinde 1910 yılından günümüze (2022) kadar 327'nin üzerinde atık barajı kazası rapor edilmiştir (Rico vd., 2008; Bowker ve Chambers, 2015; Aka, 2018; Lyu vd., 2019). Bu gibi olumsuz durumlar da göz önüne alındığında sülfürlü atıkların yönetiminde ÇMD teknolojinin kullanımının önemi daha iyi anlaşılabilmektedir. Bununla birlikte macun dolgu olarak yer altı boşluklarına yerleştirilen (Şekil 1) sülfürlü atıkların yer altı suyu ile olan etkileşiminin araştırılması ve su kalitesine etki edip etmediğinin belirlenmesi çevresel açıdan kritik önem taşımaktadır (T.C. Resmi Gazete, 2015).



Şekil 1. Yeraltı macun dolgu uygulaması (Yılmaz vd., 2004)

Atıklarda bulunan sülfürlü mineraller oksijen (hava) ve nem (su) ile temas etmeleri durumunda oksidasyona uğrayarak (1) ortamın asidik karakter kazanmasına ve ağır metal salınımına neden olabilmektedir. Bu durum yaygın olarak pirit mineralinin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır ve çevresel açıdan asit maden drenajı (AMD) olarak tanımlanmaktadır (Moodley vd., 2018).



AMD oluşumu ve seviyesi kayaç bünyesinde bulunan sülfürlü mineralin mineralojik özelliklerine, öğütme derecesine (malzemenin boyutuna), sülfür içeriğine (%), sülfürlü minerallerin reaktivitesine, ortamda su ve oksijen bulunmasına bağlıdır (Williamson vd., 1982; Gray, 1997; Hassani & Archibald, 1998; Stromberg and Banwart, 1999; BRGM, 2001; Kuyucak, 2002; Stewart, 2005; Akcil & Koldas, 2006; Cetiner vd., 2006; Ciftci & Akcil, 2006; Karadeniz, 2008; INAP, 2014; Kalyoncu vd., 2014; Park vd., 2019; Skousen vd., 2019; Naidu vd., 2019). AMD oluşumunda etkili olan en önemli parametre ortamda oksijen/hava, su/nem ve sülfürlü minerallerin bir arada bulunmasıdır. Bunun yanında mineral tane boyutu ve serbestleşme derecesi de önemli bir faktördür. Örneğin; 25 µm

altındaki boyutlarda daha reaktif olan pirit 50 µm ve üzeri boyutlarda nispeten daha stabil kalabilmektedir (Williamson vd., 1982).

AMD; iklimsel, topografik ve atık depolanma şekli gibi etkenlere bağlı olarak toprak ve su kaynaklarının kirlenmesi, ekolojik hayatın etkilenmesi gibi önemli çevresel sorunlara sebep olabilmektedir (Stewart, 2005; INAP, 2009; Park vd., 2019; Skousen vd., 2019; Naidu vd., 2019; Rezaie vd., 2020;). Buradaki esas problem ve risk yeryüzü/yeraltı sularına ağır ve toksik metal (Fe, Mn, Al, Pb, Cu, Zn, As, Co, Cd, vb.) salınımlarının gerçekleşmesidir. Bu durum AMD oluşumunun atık depolanmış bölge ve civarındaki ortamın pH'sini düşürmesi ile ilişkilendirilmektedir (Moodley vd., 2018, Tomiyama vd., 2019; Rodríguez-Galán vd., 2019). AMD oluşumunun yanı sıra ortamda veya malzemenin yapısında bulunan ve suda çözünebilen kalsit, dolomit, anorhit ve bazı kil minerallerinin nötralizasyon ve bazı ağır metal iyonlarını çöktürücü özellikleri de bu süreçte etkili olabilmektedir (Rodríguez-Galán vd., 2019). Görüldüğü gibi AMD ve çevresel etkilerinin anlaşılabilmesi için oldukça detaylı ve disiplinlerarası çalışmalar gerekmektedir.

Dolayısıyla olası çevresel problemlerin önlenmesi için sülfürlü atıkların karakterizasyonunun hassas bir şekilde yapılması, jeokimyasal özelliklerinin iyi araştırılması ve atıkların bu veriler doğrultusunda uygun olarak depolanması gerekmektedir.

1.2. Tezin Gerekçesi ve Özgün Değeri

ÇMD teknolojisi sürdürülebilir ve çevre dostu madencilik faaliyetleri açısından büyük önem arz etmesine karşın literatürde bulunan AMD karakterizasyon çalışmaları ağırlıklı olarak sülfürlü atık malzemeler (<6mm) ve cevher zenginleştirme tesis atıkları (<150µm) üzerinde gerçekleştirilmiş olup, ÇMD'nin yeraltı maden üretim açıklıklarında depolanması neticesindeki uzun dönemli çevresel etkilerinin incelenmesine yönelik yeterli ve kapsamlı AMD karakterizasyon çalışmaları bulunmamaktadır (Williamson vd., 1982; Hassani ve Archibald, 1998; Kuyucak, 2002; Çiftci ve Akçıl, 2006; Çetiner vd., 2006; Akçıl ve Koldaş, 2006; Karadeniz, 2008; Lei vd., 2010; Ergüler, 2012; Ergüler vd., 2014; Ergüler ve Ergüler., 2015; Moodley vd., 2018; Naidu vd., 2019 Tomiyama vd., 2019; Rodríguez-Galán vd., 2019 Xu vd., 2020).

Bouzahzah vd. (2015) tarafından %13,9 S içeriğine sahip atıklar üzerinde yapılan 20 haftalık bir kinetik nem hücresi testi (NHT) çalışması sonucunda, alınan süzüntülere ait pH

değerlerinin 3,8 seviyesine kadar düştüğü ve malzemenin asidik karakter taşıdığı görülmüştür. Atıkların asidik karakter göstermesinde, içerdiği sülfür (kükürt) miktarının yanında içeriğindeki nötralize edici malzemelerin (Ca, Mg, Mn vb.) oranı ve ortam koşulları (sıcaklık, nem, oksijen difüzyonu vb.) da etkili olmaktadır. Örneğin; statik asit baz hesabı (ABH) sonucunda asidik karakter gösteren %10,44 ve %4,66 S içeriklerine sahip iki adet sülfürlü atık malzemesi üzerinde yapılan NHT sonunda alınan süzüntülere ait pH değerlerinin sırasıyla 7 ve 7,5 seviyelerinde olduğu gözlemlenmiştir (Benzaazoua vd. 2004). Statik test sonucunda AMD oluşturma potansiyeli olduğu görülen atıkların kinetik test sonucunda alınan süzöntü sularının nötr (pH 6-7) seviyelerde bulunması; i) malzemenin fiziksel, kimyasal ve mineralojik içeriği, ii) zamana ve ortam koşullarına bağlı olarak malzemenin bünyesinde gerçekleşen oksidasyon/nötralizasyon reaksiyon hızlarının farklılık göstermesi gibi etkenlerden kaynaklanabilmektedir (Stromberg ve Banwart, 1999; Benzaazoua vd., 2004; González-Sandoval vd., 2009; Bouzahzah vd., 2014; Simate ve Ndlovu, 2014; Bouzahzah vd., 2015; Barnes vd., 2015).

Bu noktada, ÇMD; içerdiği çimento miktarı (yüksek Ca kaynağı), gösterdiği duraylı ve geçirimsiz yapısal özellikler nedeniyle sülfürlü atıkların AMD potansiyelini düşürme/önleme noktasında ön plana çıkmaktadır. Yapılan çalışmalar ÇMD uygulamalarının, özellikle metalik cevherlerin zenginleştirilmesi ve kömür madenciliği sonucu meydana gelen sülfürlü atıkların olumsuz çevresel etkilerini önlemede önemli faydalar sağladığını göstermiştir (Belem vd., 2002; Cihangir vd., 2012; Li vd., 2017; Liu vd., 2020; Yılmaz vd., 2020).

Yılmaz (2019) %15 S içeriğine sahip atıklardan, %7,5 bağlayıcı (çimento) dozajında hazırladığı ÇMD numuneleri üzerinde yapmış olduğu bir çalışmada, numuneler sabit kür alma koşullarında (%85 nem, 20°C sıcaklık) doğal oksidasyona maruz bırakılmış ve 7, 28, 90, 180 ve 360 günlük kür süresine sahip numuneler rendelenerek 1:1 katı/sıvı oranında hazırlanan karışımların pH değerlerini incelemiştir. Çalışma sonucunda; pH derğerlerinin ilk 28 güne kadar 11,85 değerinin üzerinde kaldığı, 90 gün sonunda 7,25 seviyesine ve 360 günün sonunda ise 6,4 seviyesine kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Hamberg vd. (2018) ise yapmış oldukları bir çalışmada, yeraltı koşullarında bekleyen ÇMD'nin daha yüksek oksidasyon hızına ve metal salınımına neden olduğunu dolayısıyla AMD potansiyelini artırdığını belirtmişlerdir. Yeraltı üretim açıklıklarında depolanan ÇMD, maden tamamen kapatılıncaya kadar yıllarca bulunduğu ortamın da etkisi (sıcaklık, nem ve oksijen) ile yüksek oksidasyon koşullarına maruz kalabilmektedir. ÇMD malzemesinin bu yüksek

oksidasyon koşulları altındaki uzun dönemli jeokimyasal davranışlarının gözlemlenebilmesi ve yeraltı suları ile olan etkileşiminin (AMD potansiyelinin ve metal salınımlarının) değerlendirilebilmesi detaylı NHT çalışmalarının yapılması ile mümkün olmaktadır. Kinetik NHT sayesinde deneye tabi tutulan malzemeler kısa bir zaman içerisinde maksimum oksidasyon potansiyellerine erişebilmektedir. Cevher zenginleştirme tesis atıkları için bu süre genellikle NHT'nin ilk 20 haftası içerisinde tamamlanırken, ÇMD malzemeleri için gerekli olan süre 40 hafta veya daha fazla olabilmektedir. Bu durumun temel nedenleri; bağlayıcının (çimento) asit nötralizasyon potansiyeli taşıması ve ÇMD'nin atığa göre daha rijit ve geçirimsiz yapıya sahip olmasıdır (Ouellet vd., 2007; Yılmaz vd., 2018). ÇMD'nin sahip olduğu bu yapısal özellikler neticesinde atığın nem ve oksijen ile temas etme olanağı kısıtlanmakta, böylece sülfürlü minerallerin oksidasyonu büyük ölçüde yavaşlatılmış olmaktadır (Chen et al., 2009; Schafer, 2016). NHT süresi boyunca numunelerden alınan süzüntü suları üzerinde yapılan haftalık analizler neticesinde, malzemenin zamana bağlı olarak gösterdiği jeokimyasal değişiklikler gözlemlenebilmekte ve bu sayede malzemenin deney süresince göstermiş olduğu değişimlerin yanında daha uzun vadeli davranışsal özellikleri de tahmin edilebilmektedir.

Verburg (2001), bütün haldeki (silindirik) ve taneli yapıya indirgenmiş (<5mm) ÇMD numuneleri üzerinde yapmış olduğu bir kinetik NHT çalışmasında, ÇMD'da bağlayıcı (çimento) dozajının (miktarının) artması durumunda numunelerin jeokimyasal özelliklerinde çevresel açıdan bir iyileşme olduğunu ve bu durumun sülfürlü atıkların yönetiminde katkı sağlayabileceğini, ÇMD'nin kuru ortamlarda kendisinden beklenen yük taşıma mukavemetini sağlayabileceğini, ancak yüksek nemli koşullar altında yapısal (jeoteknik) ve/veya jeokimyasal davranışlarının zamanla etkilenebileceğini, bu yüzden potansiyel atık yönetimi alternatiflerinin değerlendirilebilmesi için uzun dönemli test ve gözlemlerin yapılması gerektiğini belirtmiştir. Ayrıca, su altında bekletilen ÇMD'nin oksidasyonunun büyük ölçüde engellendiği ancak yüksek oksidasyon koşullarına maruz kaldığında asidik karakter kazandığı gözlemlenmiştir. Çalışmada bütün ve taneli yapıdaki ÇMD numuneleri üzerinde hem normal hem de su altında olacak şekilde 30 hafta boyunca NHT yapılmıştır. Test sonucunda, son haftaya ait (30. hafta) süzüntü sularının pH değerleri normal koşullardaki numuneler için ~2,8 su altında bekletilen numunelerde ise ~10,5 olarak gözlemlenmiştir. ÇMD'nin jeokimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla Schafer (2016) tarafından yapılan bir çalışmada; kürlendirme aşamasının jeokimyasal özellikler üzerinde etkili olduğu ve numunelerin parçalanmasının kimyasal özelliklerini

değiştirebileceği gözlemlenmiştir. Çalışmada düşük sülfür içeriğine sahip ($< 0,1\%$ S) atıklardan 5% bağlayıcı oranında bütün ve taneli ($< 5\text{mm}$) yapılarda hazırlanan ÇMD numuneleri üzerinde, 13 hafta boyunca kinetik NHT yapılmıştır. Test sonucunda, son haftaya ait (13. hafta) süzüntü sularının pH değerlerinin 7,7-8,25 seviyelerinde olduğu gözlemlenmiştir. Seipel vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada ise, muamele edilmeden depolanan sülfürlü atıkların ÇMD olarak depolanması durumuna kıyasla daha fazla çevresel kaygı oluşturduğu vurgulanmıştır. Buna ek olarak, numunelerin su altında bekletilmesi durumunda oksijen difüzyonu engellendiğinden oksidasyonunun da büyük oranda engellendiği belirtilmiştir. Çalışmada $17-30\%$ arasında S içeriğine sahip, 2% ve 4% bağlayıcı (çimento) oranlarında hazırlanan bütün yapıdaki (silindirik) ÇMD numuneleri 28 hafta boyunca, muamele edilmeyen atık numuneleri ise hem normal hem de su altında olacak şekilde 47 hafta boyunca NHT'ne tabi tutulmuştur. Test sonucunda, son haftalara ait süzüntü sularının pH değerleri 2% ve 4% bağlayıcı içeren ÇMD numuneleri için sırasıyla 2,87 ve 2,67 olurken atık numunesi için 1,89, su altında bekletilen atık numuneleri için ise 4,66 olarak gözlemlenmiştir. 2% bağlayıcı oranına sahip ÇMD numunelerinde erken haftalardan (11. hafta) itibaren yüksek ayrışmaların/dağılmaların olduğu ve bu yapısal deformasyonların metal salınımlarını hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Bu durum ÇMD tasarımlarındaki değişimlerin oksidasyon koşullarına karşı etkisini açıkça göstermektedir. Ayrıca sülfürlü atıkların oksijen ile temasının kesilmediği durumlarda daha yüksek oksidasyon gerçekleştirdiği ve daha asidik karakter kazandığı görülmektedir.

ÇMD malzemeleri üzerine yapılan NHT çalışmaları incelendiğinde; atığın sülfür içeriğinin ve kullanılan bağlayıcı dozajının ÇMD'nin jeomekanik ve jeokimyasal özellikleri üzerinde etkili olduğu, ÇMD'nin atığa kıyasla çevresel açıdan daha zararsız olduğu, yapılan çalışmaların nispeten kısa dönemli çalışmalar olduğu ($\sim 20-30$ hafta), çalışmalarda genellikle düşük bağlayıcı ($\leq 5\%$) dozajları kullanıldığı ve detaylı analiz takip/karakterizasyon verilerini (oksidasyon üretim/nötralizasyon tüketim oranları, haftalık jeokimyasal değişimler, detaylı malzeme karakterizasyonları gibi) içermedikleri görülmüştür (Verburg, 2001; Schafer, 2016; Seipel et al., 2017). Bu veriler doğrultusunda ÇMD malzemelerinin uzun dönemli çevresel etkileri hakkında yeterli ve kapsamlı bir değerlendirme yapılabilmesi mümkün olmamaktadır.

Yer altı üretim açıklıklarında depolanan ÇMD malzemeleri, ÇMD kütlesinin oksijen ile teması kesilinceye kadar yüksek oksidasyon koşullarına maruz kalmaktadır. ÇMD malzemelerinin bu oksidasyon koşulları altında gösterecekleri jeokimyasal özelliklerin

belirlenmesi, AMD potansiyeli ve metal salımlarının tespiti özellikle yer altı sularına olan etkisi açısından büyük önem arz etmektedir. Dolayısıyla ÇMD'nin yer altında bekleme koşullarını simüle edebilmek için uzun dönemli ve detaylı NHT çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda, yapılan bu tez çalışması ile sülfür içeriği yüksek (%28,7) atık ve bu atıktan iki farklı yapıda (bütün ve rendelenmiş) hazırlanan ÇMD numuneleri üzerinde 40 haftalık NHT çalışması yapılarak numunelerin jeokimyasal davranışları, oksidasyon/nötralizasyon karakteristikleri (AMD potansiyelleri) ve metal salınımları incelenmiştir. NHT'nin bütün (ÇMD(B)) ve rendelenmiş/taneli (ÇMD(R)) numuneler üzerinde yapılması sayesinde ÇMD'nin yer altında yapısal bütünlüğünü koruması halindeki ve olası en kötü senaryo olan parçalanarak ufalanması durumlarındaki jeokimyasal davranışları da değerlendirilmiştir. Ayrıca elde edilen veriler sayesinde gelecek/ileri dönemli kestirimler/tahminler yapılarak ÇMD malzemelerinin uzun dönemli jeokimyasal davranışlarının anlaşılmasına da katkı sağlanacaktır.

1.3. Tezin Amacı

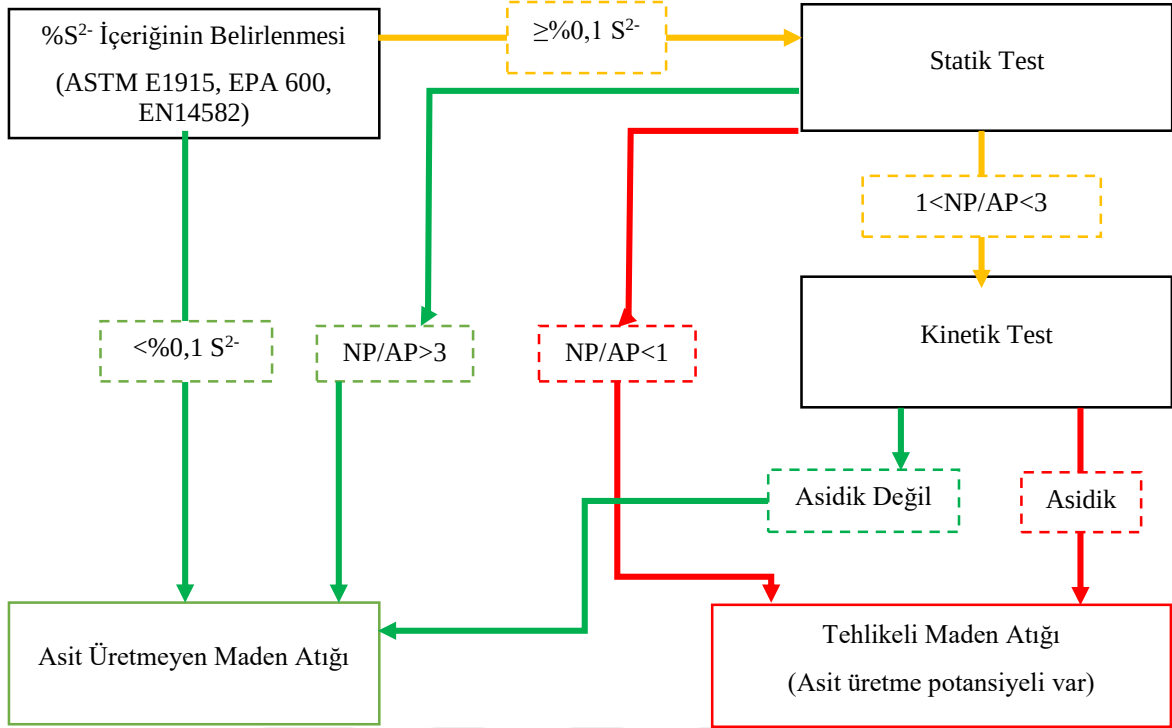
Bu doktora tez çalışmasının amacı sülfür içeren cevher zenginleştirme tesisi atıklarının ÇMD yöntemi ile yeraltı maden açıklıklarında depolanması durumunda gösterecekleri çevresel etkilerin araştırılmasıdır. Bu amaç için ulaşılması planlanan hedefler aşağıda sıralanmıştır;

1. Sülfür içeren cevher zenginleştirme tesisi atıklarının ve bu atıklardan hazırlanan ÇMD'nin AMD oluşturma potansiyeli, ağır metal salınımlarının ve su kalitesine etkisinin belirlenmesi.
2. ÇMD'nin bütün (monolitik) yapıdaki ve rendeli (taneli) yapıdaki durumlarının sülfürlü cevher zenginleştirme tesisi atığına kıyasla AMD oluşturma potansiyeli ve ağır metal salınımı bakımından incelenmesi.
3. Yüksek oksidasyon koşullarına maruz bırakılan sülfürlü cevher zenginleştirme tesisi atığı ve ÇMD'nin uzun dönemli çevresel etkilerinin değerlendirilmesi.

1.4. AMD'nın Belirlenmesi

AMD ve bağıntılı çevresel problemlerin önlenmesi için yapılması gereken ilk ve en önemli aşama karakterizasyon analizleri ile atıkların çevresel açıdan zararlı mı yoksa zararsız mı olduğunun belirlenmesidir. Böylece uygun depolama koşulları belirlenebilir veya AMD oluşmadan kaynağında engellenebilir.

Sülfürlü atıkların AMD potansiyellerinin belirlenmesinde genellikle statik ve kinetik test yöntemleri kullanılmaktadır (Şekil 2). Statik testler hızlı sonuç veren, pratik ve ucuz testlerdir. Kinetik testler ise uzun süreli, karmaşık, pahalı ve özel ekipmanlar gerektiren testlerdir. Sülfürlü atıkların AMD potansiyelleri belirlenirken ilk olarak ön eleme niteliğindeki statik testler yapılmaktadır. Sülfürlü atıkların AMD potansiyelinin belirlenmesine yönelik uygulanan statik testler genellikle asit baz hesabı (ABH) yöntemleri ile yapılır (modifiye ABH, standart ABH). Bu şekilde sülfürlü atıkların asit üretme potansiyeli (AP) ve nötralizasyon potansiyeli (NP) belirlenir. AP ve NP değerleri $\text{kgCaCO}_3/\text{ton}$ veya $\text{CaCO}_3\%$ birimleri ile ifade edilmektedir. NP değerinin AP değerine oranlanması "NP/AP" ile net nötralizasyon oranı (NNO) ya da NP değerinden AP değerinin çıkartılması "NP-AP" ile net nötralizasyon potansiyeli (NNP) elde edilir. NNO değeri 1'den düşük olan veya NNP değeri $-20 \text{ kgCaCO}_3/\text{ton}$ 'dan düşük olan atıklar potansiyel bir AMD kaynağı olarak değerlendirilmektedir. NNO değeri 1 ile 3 arasında olan veya NNP değeri $-20 \text{ kgCaCO}_3/\text{ton}$ ile $20 \text{ kgCaCO}_3/\text{ton}$ arasında olan atıklar AMD potansiyeli açısından kararsız/belirsiz bölgede yer almaktadır (Karadeniz, 2008; T.C. Resmi Gazete, 2015). Statik testler sonucunda kesin bir kanıya varılamadığı veya çevresel parametrelerin (sıcaklık, nem, hava ile temas vb.) ya da zamana bağlı olarak gerçekleşecek jeokimyasal değişimlerin (pH, EC, SO_4^{2-} , ağır metal salınımları vb.) de teste dahil edilmek istenildiği durumlarda kinetik testlere ihtiyaç duyulmaktadır. Statik veya kinetik testler tek başlarına yapıldıklarında AMD karakterizasyonlarında hatalı sonuçlar verebilmektedir. Bu sebeple doğru ve tutarlı bir karakterizasyon için her iki metodu kapsayan detaylı analizlerin yapılması gerekmektedir. AMD karakterizasyonları için en sık kullanılan kinetik testler kolon ve nem hücresi testleridir. Kolon ve nem hücresi testleri; kontrollü bir ortamda maden atıklarının alterasyona uğratılarak, yoğun bozundurma ortamlarındaki uzun dönemli çevresel davranışlarının simüle edilmesi prensibine dayanmaktadır (Sherlock, 1995; Morin ve Hutt, 1998; Bouzahzah vd., 2015).



Şekil 2. Sülfürlü atıkların karakterizasyon şeması (Aka, 2018’den değiştirilerek alınmıştır)

Tez çalışmasında, modifiye ABH statik test ve kinetik nem hücresi test (NHT) yöntemleri kullanılmıştır. NHT, statik ABH testini tamamlayıcı nitelikte uyarlanan kinetik test yöntemidir. NHT, atıkların yüksek oksidasyon koşullarındaki doğal ayrışma süresini hızlandırdığından, atıkların uzun dönemli AMD analizleri için ASTM tarafından önerilen ve standardize edilen tek kinetik test yöntemidir (Bouzahzah vd., 2015; ASTM, 2018).

1.5. Statik Testler

Statik testler AMD potansiyelinin belirlenmesindeki ilk adımdır. Yapılışları bakımından hızlı, kolay, ucuz ve sonraki aşamalar için yol gösterici nitelik taşırlar. Belirli bir maden sahasını temsil eden bir malzemenin/atığın AMD potansiyeli, asit üretim potansiyeline (AP) ve nötrleştirme potansiyeline (NP) dayalı statik testler altında tahmin edilebilir. AP, malzemenin toplam sülfür (2) veya sülfür sülfür içeriğinden hesaplanır.

$$\text{Toplam \%S} = \text{Sülfür sülfür \%S}^{2-} + \text{Sülfat sülfür \%SO}_4 \quad (2)$$

Literatürde kullanılan başlıca statik test metotları; standart asit baz hesabı (ABH), modifiye asit baz hesabı (ABH), British Columbia Research (BCR) testi, net asit üretimi (NAÜ) deneyi ve alkali üretim potansiyeli/sülfür oranı (AÜP/S) deneyidir. Bu testler arasından demir sülfür içeren atıkların analizine yönelik kullanılan en yaygın metotlar ise modifiye ABH ve standart ABH testleridir (Lawrence ve Wang, 1997; Yörükoğlu ve Karadeniz, 2003; Ergüler, 2012).

Modifiye ABH testi 1989 yılında Coastech Research Inc. tarafından standart ABH (Sobek, 1978) testinden uyarlanarak özellikle sülfürlü atıkların karakterizasyonu için geliştirilmiştir. Bu yöntemde öncelikle atığın sülfidik sülfür içeriği ($\%S^{2-}$) belirlenir. Elde edilen değer 31,25 katsayısı ile çarpılarak atığın asit üretme potansiyeli (AP) belirlenir. Akabinde atığın asit nötralizasyon kapasitesi/potansiyeli (NP) belirlenir. NP belirlenirken ilk aşamada karbonat (fişirdama) testi yapılır. Karbonat (fişirdama) testi için %25'lik HCl çözeltisi 0,5-1,0 g öğütülmüş ($\%80'i < 74\mu m$) atık numunesi üzerine damlatılarak meydana gelen köpürme/fişirdama tepkimesi gözlemlenir. Gözlem sonucunda sonraki aşamada kullanılacak uygun HCl miktarı (ml) ve derişimi (N) belirlenir (Tablo 1). Ardından, 2,0 g atık numune belirlenen HCl çözeltisi ile muamele edilerek 24 saat boyunca çalkalanır. Asitle çözündürme işlemi sonucunda çözelti pH'sinin 1,5-2,0 arasında olması beklenir. Şayet daha yüksek pH değerleri elde edildiği takdirde Tablo 1 de belirtilen bir üst seviyedeki asit miktarı/derişimi kullanılarak test tekrar edilir. Asitle çözündürme işlemi sonunda çözelti NaOH (0,1N veya 0,5N) ile pH 8,3'e titre edilir. Böylece atık numunesi tarafından tüketilen (nötralize edilen) asit miktarı tespit edilmiş olur (Lawrence vd., 1989; Merchant ve Lawrence, 2008; Karadeniz, 2008).

Tablo 1. Karbonat (fişirdama) testi ile uygun asit miktarı ve derişiminin belirlenmesi (Sobek vd., 1978)

Tepkime Hızı/Şiddeti	Gözlemlenen Tepkime*	Asit Miktarı	Asit Derişimi
Yok	Tepkime, fişirdama yok	20 ml	0,1 N
Düşük	Hafif ve yavaş tepkime, zayıf baloncuklar	40 ml	0,1 N
Orta	Farkedilir fişirdama ve baloncuklanma	40 ml	0,5 N
Strong	Kuvvetli ve hızlı fişirdama, aktif baloncuklanma ve sıçramalar	80 ml	0,5 N

* Tutarlı ve isabetli gözlemler için, çeşitli referans minerallerin reaksiyonları (Tablo 2) incelenerek analizi yapılan numunenin tepkimesi ile mukayese edilmesi faydalı olacaktır.

Tablo 2. Bazı referans nötralizan minerallerin göreceli tepkime hızları (Morin ve Hutt, 2001)

	Mineral Grupları	Göreceli Tepkime Hızı
Çözünen	Kalsit, Dolomit, Aragonit, Manyezit, Brusit	1
Hızla Ayırılan	Anortit, Nefelin, Garnet, Olivin, Jadeit, Lössit, Spodümen, Diopsit, Vollaştonit	0.6
Orta Hızda Ayırılan	Epidot, Zoisit, Enstatit, Hipersten, Ojit, Hedenberjit, Hornblend, Glokofan, Tremolit, Aktinolit, Antofillit, Serpantin, Krizotil, Talk, Klorit, Biyotit	0.4
Yavaş Ayırılan	Albit, Oligoklas, Labradorit, Vermikülit, Montmorillonit, Jips (alçı taşı), Kaolenit	0.02
Çok yavaş Ayırılan	K-feldispat, Muskovit	0.01
Neredeyse çözünmeyen (İnert)	Kuvars, Rutil, Zirkon	0.004

AP değeri hesaplanırken standart ABH, BCR ve AÜP/S metodlarında sülfür sülfür içeriği yerine toplam sülfür içeriği yüzdesi kullanılmaktadır. Buradaki önemli nokta atık malzeme içerisinde bulunan tüm sülfürün oksidasyona uğrayıp sülfata dönüşeceği kabulünün yapılmasıdır. Standart ABH testinde NP değeri hesaplanırken fişirdama testinden sonra çözelti baloncuklanma sonlanana kadar ısıtılmakta ve ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakılmaktadır. Soğuyan çözelti pH 7,0'ye titre edilerek malzemenin/atığın NP değeri hesaplanmaktadır. BCR yönteminde ise fişirdama testi uygulanmamaktadır. Bunun yerine 10 g malzeme/atık öğütülerek (%70 <44µm yada %60 <38µm) 10N'lik 100ml H₂SO₄ ile pH 3,5'a titre edilmektedir. AÜP/S yöntemi ise esasen 1981 yılında kömür atıklarının asit üretim potansiyellerinin belirlenmesi için geliştirilmiştir. Bu yöntemde de fişirdama testi uygulanmamaktadır. Bunun yerine 500 g öğütülmüş (<23 µm) malzeme/atık 0,1N'lik 20 ml HCl çözeltisi ile karıştırılarak 2 saat bekletilmekte ve ardından pH 5,0'a titre edilerek malzemenin NP değeri belirlenmektedir (Karadeniz, 2008; Lawrence vd., 1989; Merchant ve Lawrence, 2008).

AP ve NP değerleri belirlendikten sonra net nötralizasyon potansiyeli (NNP) ve net nötralizasyon oranı (NNO) bulunmuş olur. NNP ve NNO değerlerine bakılarak Tablo 3'e göre malzemenin/atığın AMD potansiyeli hakkında değerlendirme yapılabilir. Literatürde farklı değerlendirme kriterleri bulunmaktadır (Tablo 3).

Tablo 3. Statik test sonuçlarına göre AMD potansiyelinin farklı araştırmacılar tarafından yorumlanması (White vd., 1997; Benzaazoua vd., 2004)

ABH	Asit Üretebilir	Belirsiz	Asit Üretmez
$NNP(CaCO_3\%) = (NP - AP)$			
Appalachian Kömür Madeni Kriteri*	<-5	D.B.	D.B.
B.C. Metal Madeni Kriteri**	≤ 0	D.B.	D.B.
Ferguson & Morin, 1991	D.B.	$-20 < NNP < 20$	D.B.
Day, 1989	<10	D.B.	D.B.
SRK, 1989	<-20	$-20 < NNP < 20$	>20
$NNO = NP/AP$			
Brodie vd., 1991	<1	$1 < NP/AP < 3$	>3
Morin & Hutt, 1994	<1	$1 < NP/AP < 1.3-4$	>1.3-4
Adam vd., 1997	<1	$1 < NP/AP < 2.5$	>2.5

D.B.: Referanslarda değeri belirtilmemiş

* Sobek vd., 1978

** Ferguson & Morin, 1991

Statik testler ile atık malzemenin asit üretme potansiyeli hakkında ön bilgi elde edilebilmektedir. NP ile sülfidik mineral içeren 1000 ton katı malzeme (atık) içerisinde kaç ton $CaCO_3$ eşdeğerinde (yada kg/ton) nötralizan malzeme içeriği olduğu belirtilmektedir. Statik testler ile AP ve NP hesaplanırken, malzeme bünyesinde bulunan minerallerin yapısal özellikleri ve birbirleriyle olan olası etkileşimleri hesaba katılmamaktadır (Karadeniz, 2008; Lapakko, 2002). İlave, her statik test yöntemi tüm maden sahaları için uygun olmayabilir. Bu da AMD kestirimlerinde hatalara sebebiyet verebilmektedir. Bu durum uygulanan yöntemlerdeki metodoloji farklılıklarından kaynaklanmaktadır.

Bu gibi belirsizlikler sebebiyle malzeme mineralojisinin zamana bağlı etkileşim/değişimleri ve maden/atık sahasının ortam koşullarının da hesaba katılabileceği kinetik testlerin yapılması AMD potansiyelinin daha doğru belirlenebilmesi açısından önem taşımaktadır.

1.6. Kinetik Testler

Statik testler sonucunda belirsizlik olması durumunda veya asit üretme potansiyeli taşıdığı tespit edilen atıkların ağır metal salınımlarını ve zaman içerisinde su kalitesine olan etkilerini belirlemek için kinetik testler kullanılabilmektedir. Kinetik testler statik testlerin tamamlayıcısı niteliğindeki testlerdir. Statik testler tarafından belirlenemeyen mineraller arası etkileşimler, zamana ve çevresel koşullara bağlı olarak gelişen nötralizasyon

mekanizmaları gibi önemli AMD parametrelerinin açıklığa kavuşturulması bakımından kinetik testlerin yapılması kritik önem arz etmektedir (US E.P.A., 1994; Yörükoğlu ve Karadeniz, 2003; Ergüler, 2012). Laboratuvar ölçekli kinetik testler maden/atık sahasına ait çevresel koşulların mümkün olduğunca simüle edildiği kontrollü ortamlarda atık malzemenin hızlandırılmış bir şekilde bozundurulması (oksidasyona uğratılması) ilkesine dayanmaktadır. İlaveten, kinetik testlerin esas amacı zaman içerisinde AMD'nin oluşup oluşmayacağını tespitinden ziyade, AMD nin ne zaman ve hangi koşullarda oluşabileceğinin tahmin edilebilmesidir. Bunun yanında, maden/atık sahası, iklim, jeoloji, su seviyesi ve debisi vb... koşullarındaki değişimler sebebiyle kinetik testlerden elde edilen sonuçların saha koşullarını bire bir yansıtamayacağı da göz önünde bulundurulmalıdır.

Kinetik testler içerisinde en yaygın olarak kullanılanlar kolon testi (KT) ve nem hücresi testi (NHT) olmaktadır (Price ve Kwong, 1997; Lapakko ve White, 2000; Frostad vd., 2002; Howell vd., 2006; Price, 2009; Sapsford vd., 2009; Plante vd., 2012). Daha az deneysel mazleme gerektirmesi, saha koşullarını daha iyi simüle edebilmesi, statik ABH testini bütünleyici nitelik taşıması ve ASTM tarafından standartlaştırılmış bir metod olması gibi nedenlerden ötürü NHT, KT'ye göre avantajlar sağlamaktadır (Bouzahzah vd., 2015). Benzaazoua vd., (2004) cevher zenginleştirme atıklarının orta ve uzun dönemli AMD potansiyellerinin belirlenmesinde güvenilirlik açısından öncelikli olarak KT'nin yerine NHT'nin tercih edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Ayrıca NHT genellikle KT'den daha kısa sürede tamamlanmakta (Benzaazoua vd., 2004) ve genellikle 40 haftayı geçmemektedir (Howell vd., 2006).

Standart NHT yöntemi ASTM D5744-18 standardına göre yapılmaktadır. Bu yöntemde en az 1 kg atık numune (cevher zenginleştirme atığı için $<150 \mu\text{m}$, kayaç/pasa atığı için $<6,3 \text{ mm}$ tane boyutlarında olacak şekilde) nem hücresi içerisine yerleştirilerek 3 gün boyunca kuru havaya ve ardından 3 gün boyunca nemli havaya mağruz bırakılır. 7. gün hücre içerisindeki malzeme saf su ile (su/atık oranı 0,5 veya 1,0 olacak şekilde) en az 1 saat boyunca difüzyona mağruz bırakılır ve ardından özütlenen çözelti üzerinde jeokimyasal analizler gerçekleştirilir. Yaptıkları bir çalışmada Morin ve Hutt (2001), özütleme işleminden önce cevher zenginleştirme atığı için 4 saat, kayaç/pasa atığı için ise 2 saat difüzyon bekleme süreleri uygulanmasını önermişlerdir. Bu işlemler sayesinde, atıkların yapay oksidasyonu sağlanarak asidite (pH, SO_4^{2-}), alkali iyon salınımı (Ca, Mn, Mg, Na, Si, Al, K vb.) ve ağır metal iyon salınımı (Fe, Cu, Zn, Cd vb.) gibi parametreler izlenir ve ilgili su standartlarına göre değerlendirilir.

1.7. Çimentolu Macun Dolgu Teknolojisi

Çimentolu macun dolgu (ÇMD) teknikleri 1970’li yıllardan itibaren geliştirilmeye başlanmış ve Almanya, Kanada ve Avusturalya gibi ülkelerde yaygın olarak kullanılmıştır. Günümüzde ise Türkiye dahil birçok ülkede ÇMD teknolojisi aktif olarak kullanılmaktadır (Yumlu, 2010; Cihangir, 2011, Ercikdi vd., 2017, Yılmaz, 2019). ÇMD teknolojisinin kullanılmasıyla yer üstü atık barajlarında depolanacak olan atık miktarı azalmakta, yeraltı üretiminde büyük boyutlu topuklardaki cevher kazanımı artmakta, tasman oluşumları engellenmekte/azaltılmakta ve özellikle AMD oluşum potansiyeli taşıyan ince boyutlu sülfürlü atıkların daha güvenli bir şekilde depolanması sağlanmaktadır (Fall ve Samb, 2009; Benzaazoua vd., 2002; Çetiner vd., 2006, Yılmaz, 2019).

ÇMD, yapısında ağırlıkça %2-12 oranlarında bağlayıcı (çimento), %75-85 oranlarında cevher zenginleştirme atığı ve karışım suyu bulunan, nispeten yüksek yoğunluğa sahip, uygun koşullar altında bütünlüğünü koruyabilen (rijit) bir malzemedir (Ercikdi vd., 2014; Outtara vd., 2018; Panchal vd., 2018, Yılmaz, 2019).

ÇMD malzemesinin hazırlanma ve yerleştirilme aşamasında uygun akışkanlıkta olması, yerleştirildikten sonra ise uygun sürede kürlenerek katı bir yapıya kavuşması istenmektedir (28 günlük kür süresi sonunda basınç dayanımının en az 1 MPa olması beklenir). Bu gibi koşulların sağlanabilmesi için atık malzemenin yapısal özellikleri, uygun ÇMD tasarımı (bağlayıcı içeriği, su/çimento oranı vb.) ve ÇMD’nin reolojik özellikleri doğru şekilde tespit edilmelidir (Yumlu, 2001; Yılmaz, 2013; Yılmaz, 2019).

Sülfürlü atıklar kullanılarak hazırlanan ÇMD malzemelerinde karşılaşılan bir problem olarak, ÇMD’nin yapısında bulunan karışım suyunun ve kürlenme koşullarının (nem, sıcaklık) da etkisiyle asit ve sülfat oluşumlarının meydana gelmesidir. Bu oluşumların yoğun olduğu durumlarda (yüksek sülfür içeriği & yüksek oksidasyon) macun dolgu bünyesinde yapısal bozulmalar meydana gelmektedir. Meydana gelen bozulum mekanizması kısaca; atıktan kaynaklanan sülfat ile çimento bünyesindeki trikalsiyum alüminat ve portlandit yapılarının reaksiyona girmesi sonucunda jips ve etrenjit yapılarının oluşmasıdır. Oluşan bu yapılar kendilerini meydana getiren yapılardan daha büyük hacimde olduğundan dolayı malzeme bünyesinde içsel gerilmeler oluşturmaktadır. Bu durum ÇMD’nin uzun dönemli dayanımlarının azalmasına sebebiyet vermektedir (Fall ve Benzaazoua, 2005; Kesimal vd., 2005; Ouellet vd., 2007; Tariq ve Nehdi, 2007, Yılmaz, 2019).

ÇMD'da kullanılan bağlayıcı türü ve miktarı dolgunun dayanım ve duraylılığını doğrudan etkilemektedir. Ayrıca, ÇMD tesislerinin işletme maliyetlerinin önemli bir kısmı (%50-80) bağlayıcı giderlerinden oluşmaktadır. Bu sebeple hem ÇMD'nin iyi mekanik davranış gösterebileceği hem asit sülfat etkilerine karşı azami direnç gösterebileceği hem de uygun maliyetli olacak şekilde bağlayıcı türü ve miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir (Kesimal vd., 2005; Yılmaz ve Guresci, 2017; Erçikdi vd., 2009; Yılmaz, 2019).

Yapılan çalışmalarda, ÇMD tasarımlarında kullanılan alkali bağlayıcıların nötralizasyona katkı sağladığı, metal iyon salınımlarını azalttığı ve asit sülfat oluşumunu kısıtladığı belirtilmiştir. Ancak sülfür içeriği yüksek atıklar kullanılarak hazırlanan ÇMD'da kullanılan farklı çimentolu bağlayıcıların özellikle uzun dönemdeki asit sülfat etkilerine karşı yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir (Hassani vd., 2001; Ouellet vd., 2007; Tariq ve Nehdi, 2007; Cihangir vd., 2012; Erçikdi vd., 2015; Yin vd., 2018; Yılmaz 2019). Cihangir vd. (2012) bağlayıcı oranındaki artışın (%5 den %7'ye) 360 günlük kür süresi sonundaki numunelerde asit oluşumunu büyük ölçüde azalattığını (pH <6,0 dan pH >9'a) belirtmişlerdir. Buna karşın, Tariq ve Nehdi (2007) yüksek pirit içeriğine sahip (%52,3) atıklardan hazırlanan ÇMD numuneleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada, sülfata dayanıklı çimento (SDÇ) kullanılması durumunda dahi 180 gün kürlenme sonundaki pH seviyesinin 6,0'nın altına düştüğünü gözlemlemişlerdir. Zheng vd. (2018) sülfürlü atıklardan hazırlanan ÇMD'da kullanılan çimento oranındaki artışın dayanım kayıplarını engelleyemediğini ancak dayanım kayıplarının daha geç sürelerde başlamasına neden olduğunu belirtmiş, dayanım kayıplarının engellenmesine yönelik olarak ise puzolanik özellik taşıyan mineral katkı maddelerinin kullanımını tavsiye etmiştir.

Bu gibi nedenlerden ötürü, ÇMD'nin özellikle uzun dönemli yapısal bütünlüğünü koruyabilmesi ve asit sülfat etkilerine karşı dayanıklılık gösterebilmesi açısından çeşitli puzolanik bağlayıcıların kullanımının faydalı olabileceği görülmektedir. Bu kapsamda, Yılmaz (2019) yapmış olduğu çalışmada sülfür içeriği yüksek cevher zenginleştirme atığına ikame olarak kireçtaşı artığı (KA), yüksek fırın çürufu (YFC), c-sınıfı uçucu kül (C-UK), inşaat yıkıntı atığı (İYA) ve mermer artığı (MA) gibi çeşitli puzolanik malzemeler kullanarak hazırladığı ÇMD tasarımlarının 360 gün kür süresi sonundaki pH değerlerini incelemiştir. İYA hariç kullanılan malzemelerin asit oluşumunu azalttığı gözlemlenmiştir. 360 gün sonunda ikame yapılmayan örneklerin pH değeri 6,42 seviyesine düşerken atığa %15 oranında ikame yapılan örneklerde (%7,5 bağlayıcı içeren) pH değerleri 7,95-9,50 aralığında ölçülmüştür.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

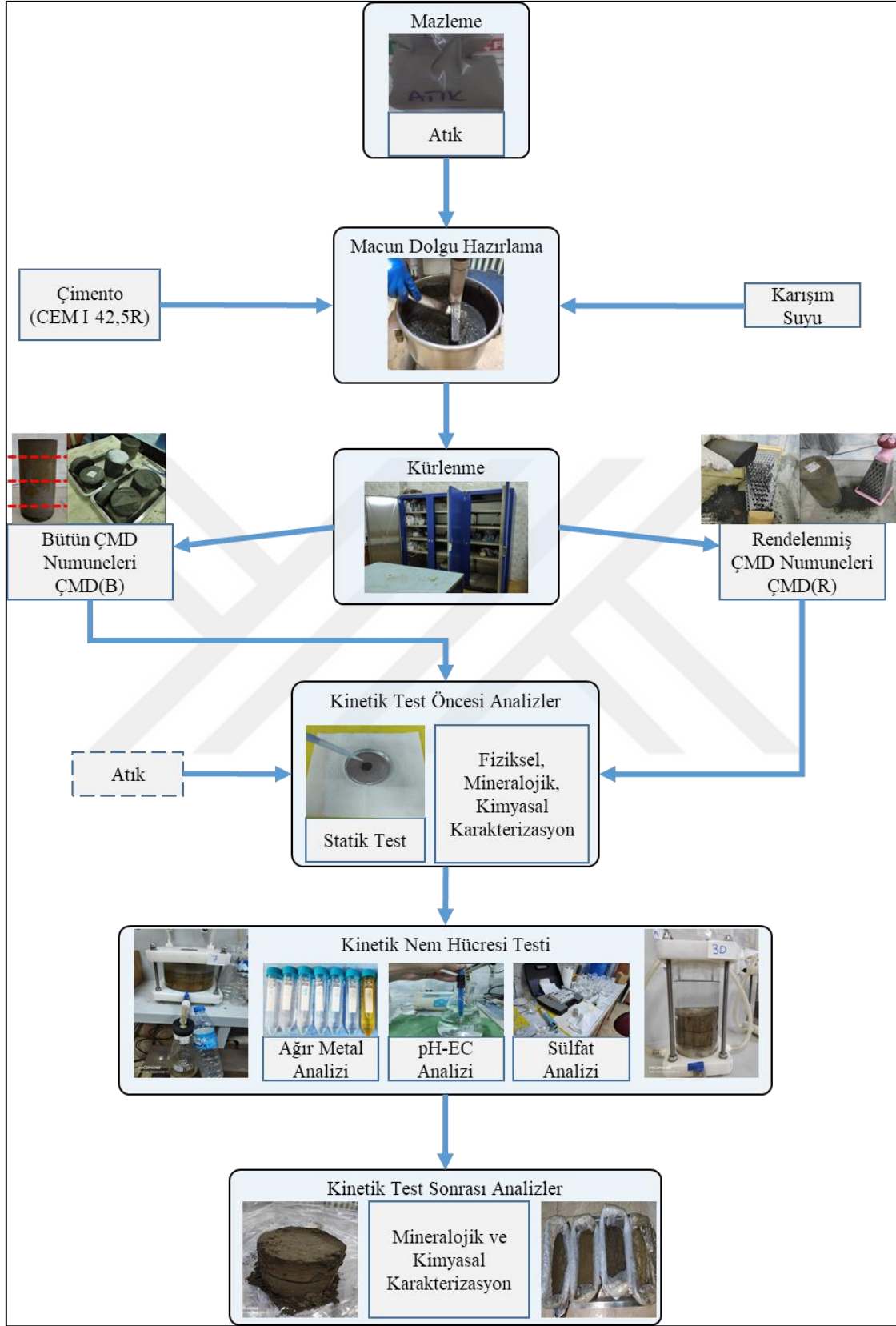
Bu tez çalışmasında, %7 bağlayıcı oranında sülfür içeriği yüksek (%28,77) tesis atığı kullanılarak hazırlanan macun dolgu numuneleri statik ve nem hücreli kinetik teste tabi tutulmuştur. Statik ve kinetik testler çimento içermeyen atık malzeme, bütün (monolitik) haldeki macun dolgu ve rendelenmiş (taneli yapıya indirgenmiş) macun dolgu numuneleri için gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Numunelerin mineralojik ve kimyasal yapısındaki değişimleri incelemek için kinetik test öncesi ve sonrası mineralojik ve kimyasal analizler yapılmıştır. Tez çalışmasına ilişkin deneysel akım şeması Şekil 3'te verilmiştir.

2.2. Malzeme Temini ve Ön Hazırlık

Tez çalışmalarında kullanılmak amacıyla daha önce Çayeli Bakır İşletmeleri'nden temin edilen ve sızdırmaz plastik variller içerisinde bulunan, sülfür içeriği yüksek zenginleştirme atıkları laboratuvar ortamında homojenleştirmiştir. Çimentolu macun dolgu numunelerinin hazırlanması için Aşkale Çimento fabrikasından normal Portland çimentosu (CEM I 42,5R) temin edilmiştir.

2.3. Fiziksel, Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyon

Deneyde kullanılan malzemelerin tane boyut dağılımı, özgül yüzey alanı, komple kimyasal analizi, mineralojik analiz ve sülfidik sülfür analizleri gerçekleştirilmiştir. Atık malzemenin asit maden drenajı (AMD) oluşumu ve toksik metal salınımı için kritik önem taşıyan sülfidik sülfür (S^{-2}) değerleri özellikle statik testler için temel bir girdi parametresidir. Malzemelerin karakterizasyonu, çimentolu macun dolgunun su kalitesine (pH, sülfat, iletkenlik vb.) etkisinin anlaşılmasında ve asit nötralizasyon malzemelerinin AMD oluşumunu ve ağır metal salınımını engelleme potansiyellerinin değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir. ÇMD tasarımlarında kullanılan malzemelere ait özgül ağırlık ve özgül yüzey alanı sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.



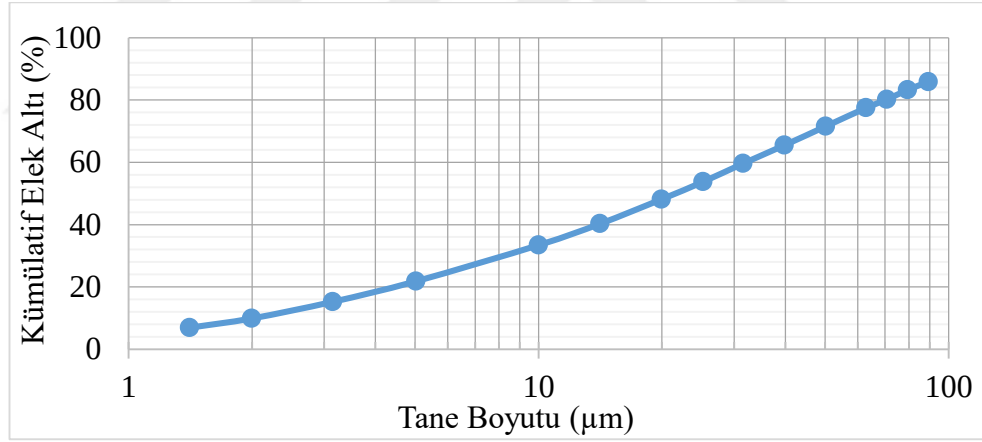
Şekil 3. Tez kapsamında yapılan çalışmaların akım şeması

Tablo 4. Malzemelerin incelik modülü sonuçları

	Atık	Çimento (CEM I 42,5R)
Özgöl Ağırlık (g/cm ³)	3,37	3,12
Özgöl Yüzey (cm ² /g)	4440	4335

Malzemelerin özgül ağırlıklarına bakıldığında atığın 3,37 g/cm³ ve çimentonun ise 3,12 g/cm³ değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Malzemelerin özgül yüzey alanlarına bakıldığında atığın 4440 cm²/g ve çimentonun ise 4335 cm²/g değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmada kullanılan atık ve çimento malzemesinin özgül ağırlık ve özgül yüzey alanı değerlerinin birbirlerine yakın oldukları görülmüştür.

Malvern Mastersizer kullanılarak gerçekleştirilen tane boyut dağılımı analizi sonucuna göre 20 µm (mikrometre) altı malzeme miktarı çalışmada kullanılan atık için %48 olarak belirlenmiştir (Şekil 4). Analiz sonuçlarına bakıldığında malzemenin orta boyutlu (-20 µm: % 35-60) atık malzemesi sınıfında yer aldığı görülmüştür.



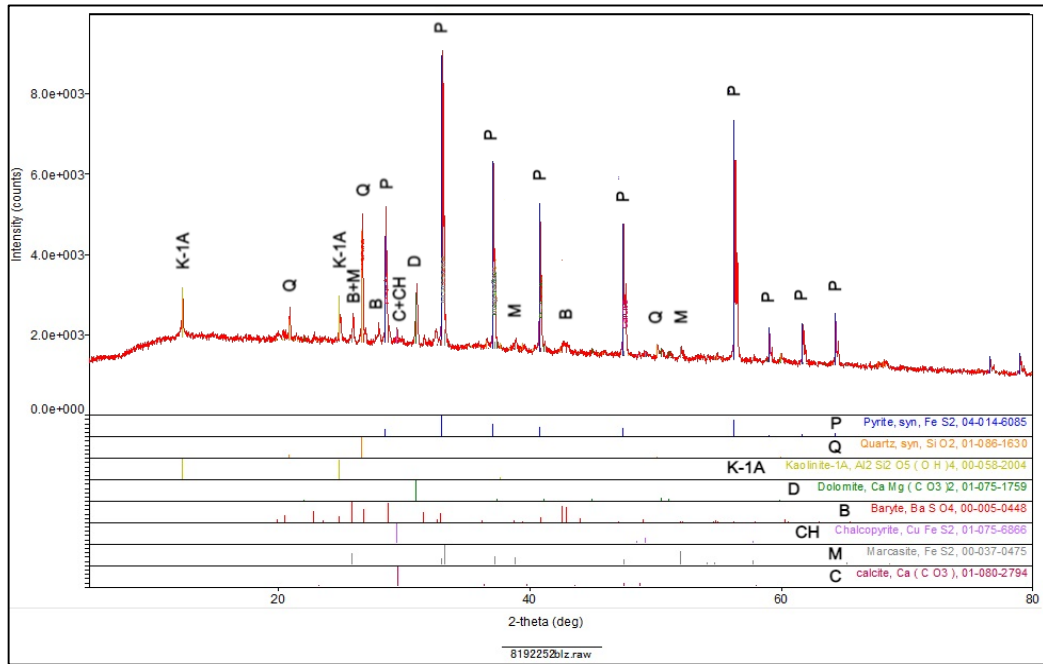
Şekil 4. Atık malzemesine ait tane boyut dağılımı

ICP ve gravimetrik yöntemlerle belirlenen kimyasal özellikler ve sülfidik sülfür (S⁻²) değerleri Tablo 5'de verilmiştir. Atık malzemenin kimyasal bileşimine bakıldığında baskınlık sırasıyla demir (III) oksit (Fe₂O₃) ve silisyum dioksit (SiO₂) ihtiva ettiği ve sülfür içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Çimentonun kimyasal içeriğine bakıldığında % 62,43 oranında CaO içerdiği görülmektedir. Ayrıca kimyasal analiz sonuçlarına göre atık malzemesindeki sülfidik sülfür oranı % 28,77 olarak belirlenmiştir.

Tablo 5. Kimyasal analiz sonuçları

Parametreler	Atık	Çimento (CEM I 42,5R)
SiO ₂ (%)	14,34	20,63
Al ₂ O ₃ (%)	4,82	5,48
Fe ₂ O ₃ (%)	40,51	3,01
MgO (%)	2,44	2,12
CaO (%)	2,67	62,43
Na ₂ O (%)	0,20	0,45
K ₂ O (%)	0,26	1,03
TiO ₂ (%)	0,10	0,32
P ₂ O ₅ (%)	0,11	0,08
MnO (%)	0,11	0,08
Cr ₂ O ₃ (%)	0,01	0,01
Kızdırma Kaybı (%)	25,20	4,00
Toplam (%)	92,56	99,92
Sülfidik sülfür (S ⁻²)	28,77	-

Atık malzemenin X ışınları difraktometre (XRD) cihazıyla belirlenen mineralojik bileşiminde baskın olarak pirit mineralinin ve kuvars, kaolinit, barit, dolomit, markasit, kalkopirit ile kalsit minerallerinin bulunduğu görülmektedir (Şekil 5). Aşkale Çimento fabrikasından temin edilen çimentonun (CEM I 42,5R) mineralojik bileşiminde sırasıyla alit, belit ve kalsiyum alüminat grubu minerallerin olduğu görülmüştür.



Şekil 5. Deneysel çalışılarda kullanılan atığın XRD paterni

2.4. Numune Hazırlama

Tez kapsamında Tablo 6’de verilen karışım dizaynı doğrultusunda akışkanlığı 7,5 inch slump olacak şekilde macun dolgu karışımı hazırlanmıştır (Şekil 6, Tablo 6). Genellikle yeraltı üretim boşluğuna yerleştirilen macun dolgunun 28 günde 1 MPa dayanıma sahip olması istendiğinden, daha önce aynı atıkla yapılan deneysel çalışma sonuçlarından elde edilen tecrübelerle dayalı olarak karışıma bu dayanımı sağlayacak %7 oranında bağlayıcı (CEM-I 42,5) ilave edilmiştir. Atık ve çimento mikser ile homojenize edildikten sonra ortama karışım suyu ilave edilmiş ve karışım tamamen homojenleşene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından slump testi yapılarak, hazırlanan karışımın akışkanlığı/kıvamı kontrol edilmiştir. Hazırlanan karışım 10x20cm ve 5x10cm’lik silindirik kalıplara dökülerek kür odasında sabit sıcaklık (24 ± 2 °C) ve yüksek nem koşullarında ($\%85 \pm 1$) kürlendirilmiştir. Oluşturulan tasarım için 27 adet numune hazırlanmıştır. Kür süresini tamamlayan numuneler üzerinde tek eksenli basınç dayanımı testi gerçekleştirilmiş (Şekil 7) ve sonuçları Tablo 7’de verilmiştir.



Şekil 6. Macun dolgu karışımı ve numunelerinin hazırlanması süreci

Tablo 6. Deneysel çalışmalarda kullanılan macun dolgu karışım dizaynı

Macun dolgu tasarımı	Bağlayıcı oranı (ağr. %)	Numune Sayısı
Atık + bağlayıcı	7	27

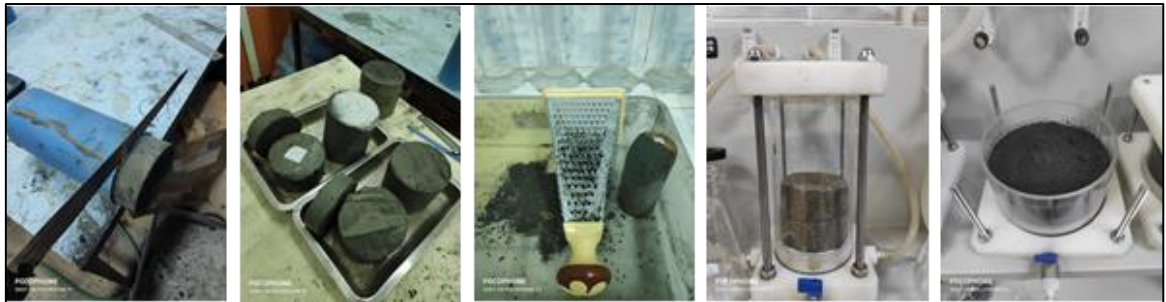


Şekil 7. Tek eksenli basınç dayanımı testlerinin gerçekleştirilmesi

Tablo 7. Macun dolgu numunelerinin tek eksenli basınç dayanımı sonuçları

Macun dolgu karışımı	Dayanım (MPa)		
	14 gün	28 gün	56 gün
Atık + bağlayıcı (%7)	0,61	1,04	1,18

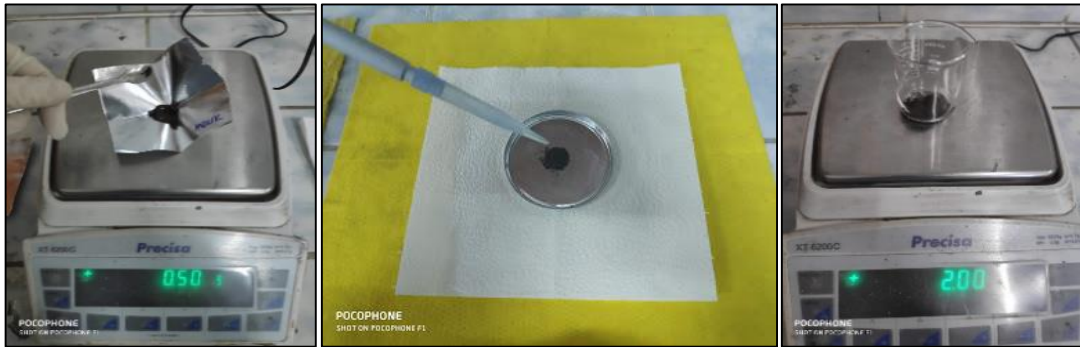
Bütün (ÇMD(B)) ve rendelenmiş (ÇMD(R)) ÇMD numunelerinin hazırlanması için 28 günlük kür süresini tamamlayan silindirik ÇMD numunelerinin merkez kısımları kullanılmıştır. Silindirik ÇMD numuneleri yaklaşık 4 eş parça olacak şekilde kesilmiş ve merkezdeki 2 parçaları alınmıştır. Farklı ÇMD numunelerinin merkez kısımlarından alınan parçalar çaprazlama olarak eşleştirilmiş ve böylece daha homojen ve temsili bir örnekleme elde edilmiştir. Örnekleme gruplarından bir tanesi yapısal bütünlüğü korunacak şekilde nem hücresine yerleştirilmiştir. Diğer bir grup ise rendelenerek taneli yapıya indirgenmiş ve nem hücresine yerleştirilmiştir (Şekil 8).



Şekil 8. ÇMD(B) ve ÇMD(R) numunelerinin hazırlanması

2.5. Statik Testler (Modifiye ABH)

Tez çalışmasında statik testler (net nötralizasyon potansiyeli) Modifiye ABH (Lawrence, 1990) testine göre yapılmıştır. Öncelikle numunelerin sülfidik sülfür (S^{-2}) miktarının 31,25 katsayısı ile çarpımı sonucu asit üretme potansiyeli (AP) belirlendikten sonra nötralizasyon potansiyelinin (NP) belirlenmesi için ilk aşamada karbonat (fışkırdama “fizz”) testi yöntemi gerçekleştirilmiştir. NP tayini için 0,5 g öğütülmüş (-0,25 mm) numune üzerine %25’lik HCl çözeltisi damlatılarak fışkırdama oranı (fizz rating), sonraki aşamada ise ilave edilmesi gereken HCl miktarı (ml) ve normalitesi belirlenmiştir. Ardından 2 g numune, normalitesi (0,1-0,5 N) ve miktarı (20-80 ml) fizz testi ile belirlenmiş HCl ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Tepkime süresince harcanan asit miktarını belirlemek için karışım NaOH kullanılarak pH 8,3’e kadar titre edilmiş ve örnek tarafından nötrale edilen asit miktarından NP hesaplanmıştır. AP ve NP belirlendikten sonra her iki parametre arasındaki ilişkiye bağlı net nötralizasyon potansiyeli (NNP) ve net nötralizasyon oranı (NNO) belirlenerek malzemelerin AMD oluşturma potansiyelleri değerlendirilmiştir. Statik testler (AP ve NP’nin belirlenmesi), hem sadece atık malzeme üzerinde hem de rendelenmiş çimentolu macun dolgu numuneleri (28 günlük kür süresi sonunda rendelenerek ince boyuta indirgenen) üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Modifiye ABH’ya (Lawrence, 1990) göre gerçekleştirilen statik test çalışmaları

Statik testler sonucu numunelere ait net nötralizasyon potansiyelleri (NNP) Tablo 8’de verilmiştir. NNP değerlerine bakıldığında; atık malzemesinin asit üretme potansiyelinin yüksek ($NNP = -877,75 \text{ kg CaCO}_3/\text{ton}$) olduğu görülmektedir. ÇMD numunelerinin asit üretme potansiyelleri ise atığa kıyasla daha düşük olarak gözlemlenmiştir ($NNP = -746,07 \text{ kg CaCO}_3/\text{ton}$).

Tablo 8. Kinetik test öncesi atık ve macun dolgu numunelerinin statik test sonuçları

	NP (kgCaCO ₃ /ton)	AP (kgCaCO ₃ /ton)	NNP (kgCaCO ₃ /ton)	NNO (NP/AP)
Atık	21,31	899,06	-877,75	0,024
ÇMD	22,99	769,06	-746,07	0,030

2.6. Kinetik Test Öncesi Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyon

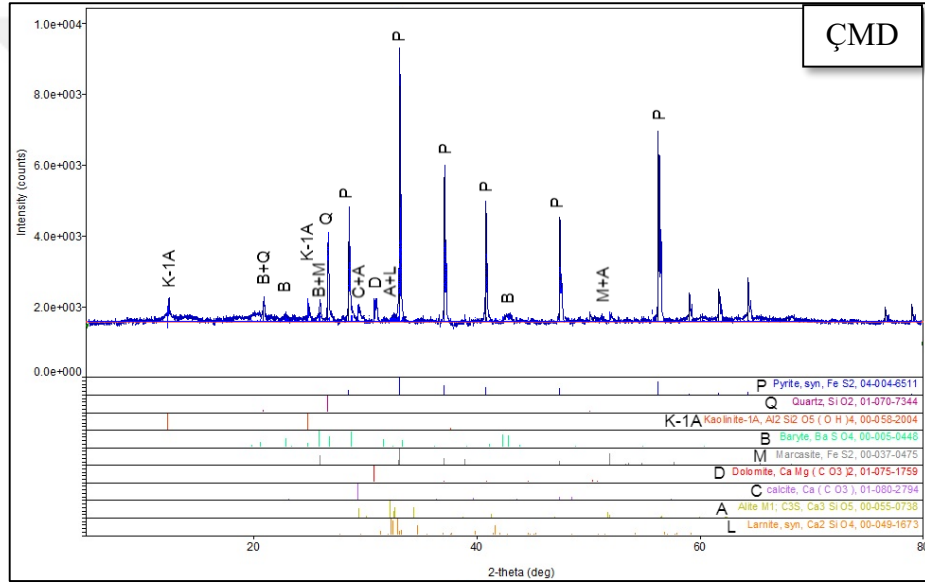
Kinetik test öncesinde atık ve macun dolgu numuneleri için komple kimyasal analiz, sülfidik sülfür ve mineralojik analizler gerçekleştirilmiştir. 40 haftalık standart nem hücreli kinetik test işlemi sonrası da aynı karakterizasyonlar atık malzeme, bütün (monolitik) ve rendelenmiş/taneli macun dolgu numuneleri üzerinde yapılmış ve numunelerin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişiklikler değerlendirilmiştir. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP) cihazı ve gravimetrik yöntemlerle belirlenen kimyasal içerik ve sülfidik sülfür (S⁻²) değerleri ise Tablo 9’da sunulmuştur. X ışınları difraktometre (XRD) cihazı ile tespit edilen mineralojik bileşimler Tablo 10 ve Şekil 10’da verilmiştir.

Tablo 9. Atık malzeme ve macun dolgu karışımının kinetik test öncesi kimyasal bileşimi ve sülfidik sülfür içerikleri

Parametreler	Atık	ÇMD
SiO ₂ (%)	14,34	14,17
Al ₂ O ₃ (%)	4,82	4,56
Fe ₂ O ₃ (%)	40,51	38,01
MgO (%)	2,44	2,29
CaO (%)	2,67	6,50
Na ₂ O (%)	0,20	0,20
K ₂ O (%)	0,26	0,29
TiO ₂ (%)	0,10	0,10
P ₂ O ₅ (%)	0,11	0,02
MnO (%)	0,11	0,10
Cr ₂ O ₃ (%)	0,01	0,01
Kızdırma Kaybı (%)	25,20	23,40
Toplam (%)	92,56	91,34
Sülfidik sülfür (S ⁻²) (%)	28,77	24,61

Tablo 10. Atık malzeme ve macun dolgu karışımının kinetik test öncesi mineralojik bileşimi

Atık	ÇMD
Pirit (FeS_2)	Pirit (FeS_2)
Kuvars (SiO_2)	Kuvars (SiO_2)
Kaolinit [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]	Kaolinit [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]
Barit [BaSO_4]	Barit [BaSO_4]
Dolomit [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$]	Markasit (FeS_2)
Markasit (FeS_2)	Dolomit [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$]
Kalkopirit [CuFeS_2]	Kalsit [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$]
Kalsit [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$]	Alit [$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$]
	Larnit(Belit) [$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$]



Şekil 10. Macun dolgu karışımının kinetik test öncesi XRD paterni

2.7. Kinetik Testler (Kinetik Nem Hücresi Testi)

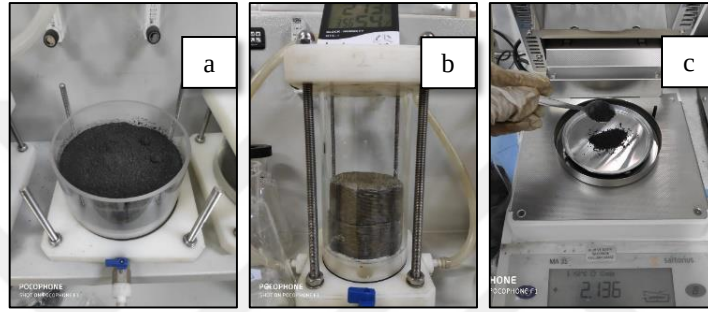
Standart nem hücreli kinetik testler atık malzeme ve 28 günlük kür süresini tamamlamış çimentolu macun dolgu numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Karışım özellikleri Tablo 11’de verilen örnekler 3 farklı kinetik nem hücresine yerleştirilmiş ve deneye tabi tutulmuştur.

Kinetik testler atık malzeme, taneli macun dolgu numuneleri ve bütün haldeki (macun dolgu yeraltında katı formda olduğu için) macun dolgu numuneleri için yapılmıştır.

Kinetik testler toplamda 40 haftalık bir döngü için gerçekleştirilmiştir. Kinetik testler ASTM D5744-13 standardı esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 11. 40 hafta boyunca nem hücreli kinetik teste tabi tutulan örnekler

Örnekler	Numune Kodları
Atık (%100)	Atık
Macun dolgu (<i>Rendelenmiş</i>)	ÇMD(R)
Macun dolgu (<i>Bütün halde, monolitik</i>)	ÇMD(B)

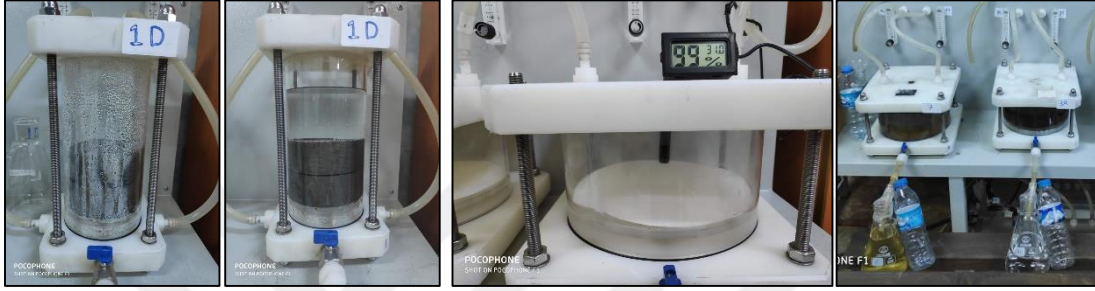


Şekil 11. Örneklerin hücelere yerleştirilmesi (a- rendelenmiş numune; b- bütün numune; c- malzemelerin nem içeriklerinin belirlenmesi)

Kinetik test hücresine yerleştirilmeden önce örneklerin nem içerikleri belirlenmiş ve 1 kg katı olacak şekilde hücelere yerleştirilmiştir (Şekil 11). Daha sonra 4 saat saf suda bekletildikten sonra filtreden süzülerek ilk süzüntü suları (Hafta 0) elde edilmiştir. Saf su miktarı belirlenirken numunelerin nem içerikleri dikkate alınarak ($\sim\%24$) katı sıvı oranı 1:1 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen süzüntü sularının pH, sülfat konsantrasyonu, elektrik iletkenliği ve metal analizleri yapılarak malzemelerin kinetik test başlangıcındaki (Hafta 0) verileri elde edilmiştir. Ardından, numuneler 3 gün kuru havaya (nem içeriği $<\%10$), izleyen 3 gün de nemli havaya (nem içeriği $>\%90$) maruz bırakılmıştır. Deneysel çalışmalarda her bir hücre için beslenen hava miktarı 3 l/dk olarak ayarlanmıştır. 7. günde ise örnekler 4 saat süreyle saf suda bekletilmiş ve filtre yardımıyla elde edilen süzüntü suları analiz edilmiştir (Şekil 12). Böylece 7 günlük birinci çevrim tamamlanmıştır. Aynı yöntem izlenerek 40 haftalık deneysel kinetik test döngüsü tamamlanmıştır. Her döngü sonrası elde edilen süzüntü suları için pH, sülfat konsantrasyonu, elektrik iletkenlik ve metal analizleri yapılmıştır (Şekil 13). Metal analizleri akredite özel bir laboratuvarda yaptırılmış olup analizi yapılan parametreler Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. Su analizlerinde bakılan parametreler

Mangan	Mn	Çinko	Zn	Demir	Fe
Alüminyum	Al	Kalsiyum	Ca	Potasyum	K
Stronsiyum	Sr	Kadmiyum	Cd	Arsenik	As
Civa	Hg	Kobalt	Co	Magnezyum	Mg
Kurşun	Pb	Bakır	Cu	Baryum	Ba
Molibden	Mo	Sodyum	Na	Nikel	Ni
Asit	pH	Elektriksel iletkenlik	EC	Sülfat	SO ₄ ⁻²



Şekil 12. Gerçekleştirilen standart nem hücreli kinetik test çalışmaları

Şekil 13. pH, EC ve SO₄⁻² analizlerinin yapılması

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

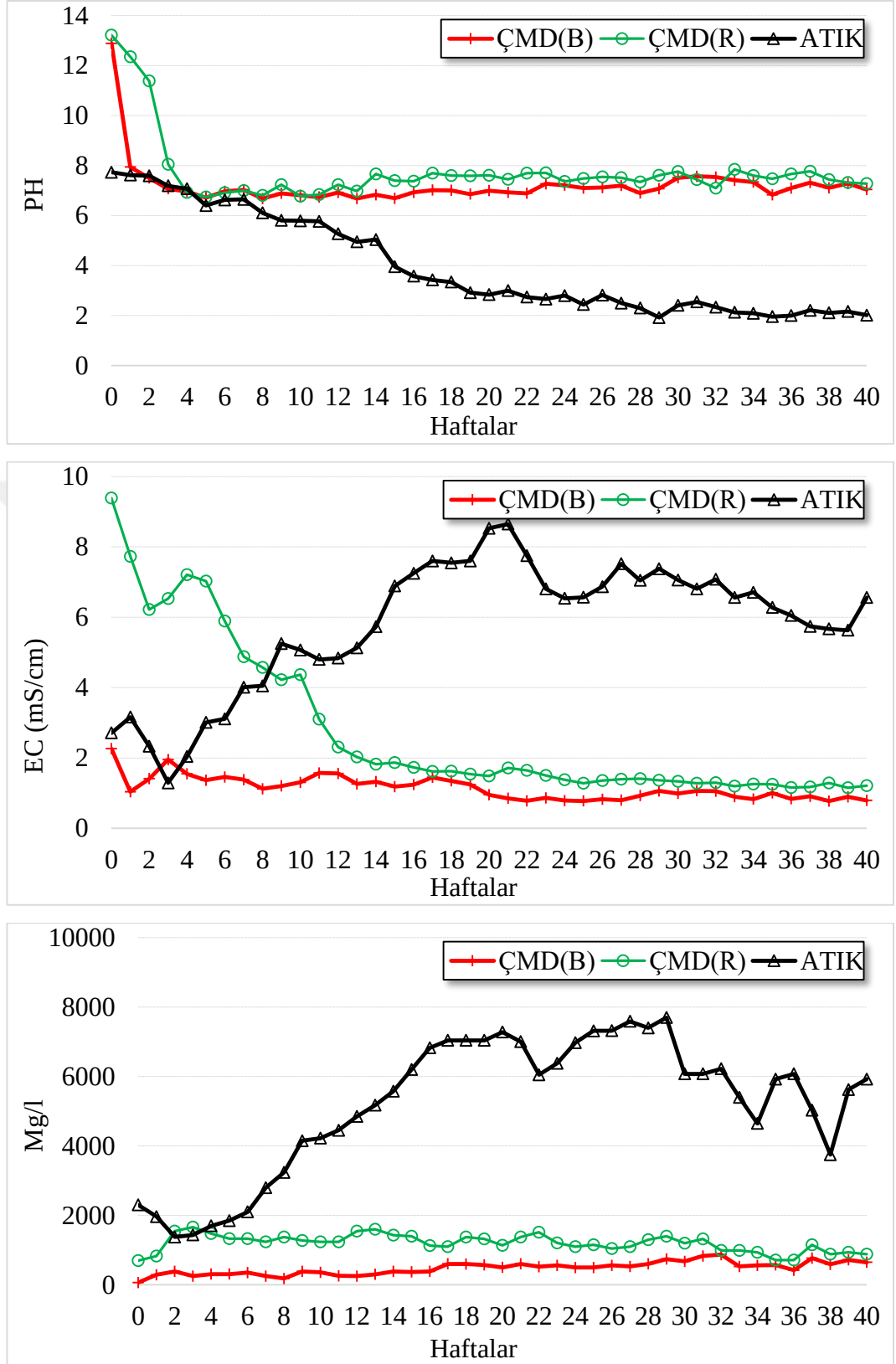
3.1. Asit (H^+) ve Sülfat (SO_4^{2-}) Oluşumunun Değerlendirilmesi

Kinetik teste tabi tutulan tüm örneklerden haftalık alınan süzüntü suların pH değerlerine bakıldığında; başlangıçta (Hafta 0) pH değeri 11,2-13,5 civarında olan ÇMD örneklerinin pH değerlerinin 1. haftadan itibaren düştüğü, 3. haftadan itibaren ise nispeten yatay bir seyir ($pH > 6.5$) izlediği görülmüştür. Sülfür içeriği yüksek olan atık malzemenin başlangıçta 7,73 olan pH değeri, özellikle 8. haftadan sonra 6'nın altına inerek 20. haftaya gelindiğinde 2.84'e kadar düşmüş ve takip eden haftalarda nispeten yatay bir seyir izleyerek 40. hafta sonunda 2,02 değerinde ölçülmüştür.

Sülfat (SO_4^{2-}) değerlerine bakıldığında ise sadece atık malzeme için başlangıçta bir miktar azalma olduğu, 4. haftadan itibaren artarak 20. haftada yaklaşık 7.280 ppm seviyelerine geldiği ve takip eden haftalarda ise bir miktar azalış göstererek son haftalarda 6.000 ppm seviyelerinde seyrettiği görülmüştür. ÇMD(R) örneklerinin sülfat (SO_4^{2-}) değerleri, genel olarak haftalık 1.500 ± 250 ppm seviyelerinde seyrettiği ve 40. hafta sonunda 1.000 ppm seviyelerine kadar düştüğü; ÇMD(B) numunesinin ise 500-600 ppm seviyelerinde seyrettiği ve 40 haftalık test süresince hafif bir artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Sülfat konsantrasyonlarına bakıldığında, rendelenmiş (taneli yapıya indirgenmiş) macun dolgu numunelerindeki sülfat salınımının bütün haldeki numunelere kıyasla daha fazla olduğu gözlenmiştir.

EC değerlerinin değişim eğilimi ise özellikle 14. haftadan itibaren sülfat (SO_4^{2-}) değerleri ile nispeten benzerlik arz etmektedir. ÇMD örnekleri için EC (mS/cm) değerlerinde ilk haftalarda meydana gelen düşüş eğilimi özellikle rendelenmiş örneklerde daha bariz bir şekilde görülürken, bütün haldeki örneklerde ise çok daha düşüktür.

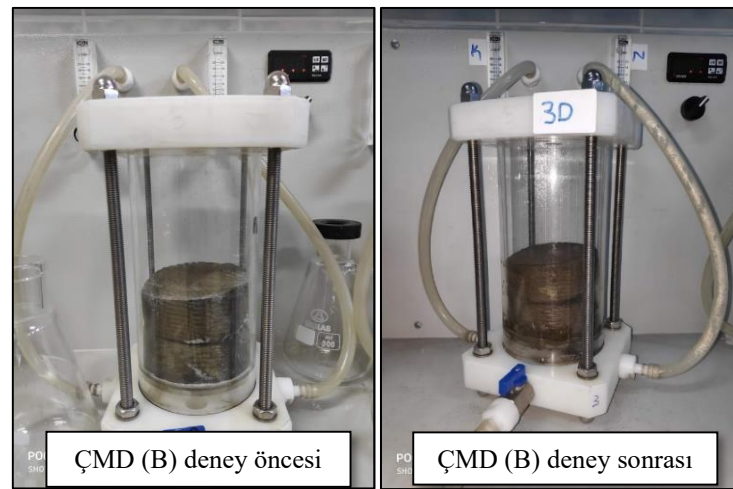
Standart nem hücreli kinetik test çalışmaları sonucu 40 hafta boyunca süzüntü sularında yapılan pH, elektrik iletkenlik (EC) ve sülfat (SO_4^{2-}) analizleri sonuçları Şekil 14'te verilmiştir.



Şekil 14. Kinetik test sonucu süzöntü sularda haftalık yapılan pH, SO_4^{2-} ve EC ölçüm sonuçları

Seipel vd. 2017 sülfür içeriği %17-30 arasında değişen Montana'daki bir bakır madeninden temin ettiği atık ile %2 ve %4 bağlayıcı oranında hazırladığı macun dolgu numunelerini ASTM D5744-13'e göre kinetik teste tabi tutarak asit ve sülfat oluşumu ile metal salınımlarını değerlendirmiştir. %2 ve %4 oranında bağlayıcı içeren macun dolgu numuneleri kinetik nem hücresine bütün olarak konulmuş ve 28 hafta boyunca kinetik teste tabi tutulmuştur. Atık malzeme ise 47 hafta kinetik döngüye tabi tutulmuştur.

Seipel vd. 2017 kinetik teste tabi tutulan sülfür içeriği yüksek atık malzemenin alınan süzöntü suyunun 47 hafta sonundaki pH değerinin 1,89 olduğunu, %2 ve %4 bağlayıcı içeren bütün haldeki macun dolgunun yerleştirildiği hücrelerden alınan süzöntü sularının 28 hafta sonundaki pH değerlerinin sırasıyla 2,87 ve 2,67'ye indiğini belirtmişlerdir. %4 bağlayıcı içeren bütün haldeki macun dolgu numunesinin de 7. haftadan itibaren ayrışma özelliği göstermeye başladığını ve 11. haftada ise kısmen ayrıştığını ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada ise %28,7 sülfür içeren atık malzemenin pH değeri, 40 hafta sonunda pH, 2 seviyesine inmiştir. Bu çalışmadaki macun dolgu numunelerinin %7 bağlayıcı içermesi ve dayanımının $\geq 1,0$ MPa olması nedeniyle bütün haldeki macun dolgu numuneleri, 40 hafta sonunda herhangi bir ayrışmaya / parçalanmaya uğramamıştır (Şekil 15). Ayrıca bütün haldeki macun dolgu numunelerinin bulunduğu kinetik nem hücrelerden alınan süzöntü sularının 40 hafta sonundaki pH değerleri 6,7-7,9 arasında değişmiştir. Bunun nedeni, dolgu içerisindeki çimento miktarının yüksek olmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 15. Bütün (monolitik) macun dolgu numunelerinin 40 haftalık kinetik test öncesi ve sonrası görünüşleri

Atık malzemede oluşan oksidasyona bağlı olarak, süzüntü suyunda zamanla renk değişimi olmaya başlamıştır (Şekil 16). Kinetik test döngüleri sonucu 14. haftada berrak durumda ($\text{pH} = 5,04$) olan atık malzeme süzüntü suyu, 16. haftadan itibaren turkuaz renge dönüşmeye başlamış ($\text{pH} = 3,58$) ve 18. haftada turkuaz renk belirginleşmiştir ($\text{pH} = 3,34$). 20. haftadan itibaren ise açık sarıya ($\text{pH} = 2,84$) ve sarı renge dönüşmeye başlamıştır. 25. haftadan itibaren rengi sarıdan koyu sarıya dönmeye başlamış ($\text{pH} = 2,44$) ve 27. haftada koyu sarı renk belirgin hale gelmiştir ($\text{pH} = 2,30$). Atık malzemeye ait süzüntü suyunun 27-40 hafta aralığında rengi koyu sarı olarak kalmış ve başka bir değişim göstermemiştir. ÇMD numunelerine ait süzüntü sularında 40 hafta boyunca herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir (Şekil 16).



Şekil 16. Kinetik test sonucu atık malzemeye ait süzüntü suyunun zamana bağlı renk değişimi (H: Hafta)

Yılmaz (2019) %15,82 sülfür (S^{-2}) içeren atık malzemeden hazırlanan %7,5 bağlayıcı oranında hazırladığı macun dolgu karışımını plastik silindir numune kaplarına yerleştirmiş ve 360 gün boyunca silindir numune kabının üzeri açık olacak şekilde %85 nem ve 20°C sıcaklık ortamında doğal oksidasyona bırakmıştır. Daha sonra 7, 28, 90, 180 ve 360 gün kür süreleri sonunda hazırladığı numunelerin sularının pH değerlerini ölçmüştür. ÇMD numunesinin pH değeri 28 güne kadar 11,85'in üzerinde kalırken, 90 günde 7,25'e ve 360 gün kür süresi sonunda ise 6,4 seviyelerine inmiştir.

Bu çalışmada %28,7 sülfür (S^{-2}) içeren atık malzemeden %7 bağlayıcı oranında hazırlanan ve kinetik teste tabi tutulan bütün haldeki macun dolgu numunelerinin pH değerlerinin 28 gün (4. Hafta) sonunda pH 7 seviyesine düştüğü, 280 gün (40. hafta) sonunda ölçülen pH değerlerinin de pH 7 seviyesinde olduğu görülmüştür. Diğer taraftan kinetik test sonucu atık malzemenin pH değeri 40 hafta sonuna kadar sürekli olarak düşmüş ve 40 hafta sonunda pH 2 seviyesine inmiştir. Ancak, bütün haldeki macun dolgu numunelerinin 40 hafta sonuna kadar pH değerinin pH 6,7-7,6 aralığında kalması, düşük pH seviyelerinde dolgu içerisinde bulunan nötralizan özellikteki minerallerin çözünmesi ve çimentonun hidratasyonu sonucu oluşan C-S-H jellerinin oksidasyonunu azaltması ve bünyesinden zamanla Ca^{+2} iyonu salınımı ile ilişkilendirilebilir (Fernandez-Caliani ve Barba-Brioso, 2010, Erçikdi vd., 2015, Yılmaz vd., 2020).

Verburg (2001) sülfür içeriği yüksek atıklardan hazırlanan bütün ve parçalanmış haldeki macun dolgu numunelerini 30 hafta boyunca kinetik teste tabi tutmuş ve süzüntü sularının pH ve sülfat değerlerini ölçmüştür. Kinetik test sonucu hem bütün halde hem de parçalanmış macun dolgu numunelerinden elde edilen süzüntü sularının pH değeri, bu çalışmada elde edilen sonuçların aksine, tüm haftalarda pH 2-4 arasında değişmiştir. Sülfat (SO_4^{-2}) değerlerinin ise piritin oksidasyonuna bağlı olarak 15. haftadan itibaren artış gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu çalışmada ise hem bütün haldeki hem de rendelenmiş haldeki macun dolgu örneklerine ait süzüntü sularının pH değeri pH 6,7'den aşağıya inmemiş ve 3. haftadan itibaren başlamak üzere 40 haftalık kinetik test süreci boyunca pH değeri pH 6,7-7,6 arasında kalmıştır. Bütün (monolitik) haldeki macun dolgu numuneleri ile rendelenmiş (taneli yapıya indirgenmiş) macun dolgu numunelerinin pH değerleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Ayrıca Verburg (2001) yapmış olduğu kinetik test çalışmasında dikkat çeken bir diğer husus ise, başlangıç haftasındaki (Hafta 0) bütün ve parçalanmış haldeki macun dolgu süzüntü sularının pH değerleri pH 2-4 aralığında değişirken, bu çalışmada başlangıç (Hafta 0) haftasında bütün ve rendelenmiş tüm macun

dolgu örneklerine ait süzöntü sularının pH değerleri 12,89'un üzerindedir. Verburg (2001) yapmış olduğu çalışmada macun dolguyu hazırlamak için kullandığı atık malzemenin kimyasal yapısını ve mineralojik bileşimini, sülfür içeriği (S^{-2}), bağlayıcı tipi ve oranı, dolgunun dayanımı vb. bilgilere yer verilmediğinden, bu çalışmadaki elde edilen sonuçlarla farklılığın nedeni tam olarak açıklanamamıştır.

Devos ve Verburg (2006) nötralizasyon potansiyeli oldukça yüksek ($NP/AP = 238$) ve sülfür (S^{-2}) miktarı ise çok düşük ($<0,3\%$) olan atıklardan %2,5 çimento oranında hazırladığı bütün haldeki macun dolgu numunelerini 21 haftalık modifiye kinetik teste tabi tutmuştur. Standart kinetik testten farklı olarak numuneleri 6 gün boyunca nemli havaya tabi tutmuştur. Elde ettiği sonuçlardan, başlangıçta 11'den yüksek olan pH değerinin, 5. haftadan sonra test bitimine kadar 8,5-9,5 arasında stabil kaldığını belirtmiştir. Bu çalışmaya göre yüksek olan pH değerleri, kullanılan atık malzemenin sülfür içeriğinin düşük, nötralizasyon potansiyelinin yüksek olması ile ilişkilidir.

3.2. Ağır Metal Salınımlarının Değerlendirilmesi

Kinetik test sonucu nem hücrelerinden alınan süzöntü sularında 40 hafta boyunca düzenli olarak yaptırılan metal analizlerinin (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr ve Zn) (mg/l) haftalara göre değişimi ve kümülatif sonuçları ise Şekil 17-33'te verilmiştir. Grafikler oluşturulurken atık malzemeye ait süzöntü suyu analiz değerleri, birçok element için macun dolgu örneklerine kıyasla çok yüksek olduğundan, her bir analiz için ayrı olarak verilmiştir.

Kinetik teste tabi tutulan örneklerden haftalık alınan süzöntü suların metal analizi sonuçları incelendiğinde; genel olarak Al, Cu, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Pb ve Zn salınımı özellikle atık malzemedede bazı haftalardan itibaren artış göstermiştir. Örneğin Mg ve Mn değerlerinin 5. haftadan itibaren, Cd, Co ve Zn 8-9. haftalardan itibaren ve Al, Cu, Pb ve Fe konsantrasyonları (mg/l) ise 15. haftadan itibaren belirgin şekilde artmaya başlamıştır. Kümülatif grafiklerden de bu sonuçlar görülebilmektedir. Atık malzemenin konulduğu hücreden alınan süzöntü suyunun 5 ve 8-9. haftalardaki pH değerleri sırasıyla 6,4 ve 6,11-5,81'dir. 15. haftadan sonra ise atık malzemededen alınan süzöntü suyunun pH değeri 3,5'in altındadır (Şekil 14).

Örnek süzöntülerinde Hg salınımı gerçekleşmemiştir. Bütün ve rendelenmiş macun dolgu örneklerinin metal salınımları kıyaslandığında; rendelenmiş örneklerde Al, Cu, Ba, Ca, Fe, K, Mo, Na, Ni, Pb ve Sr daha fazla salınım gerçekleşmiştir.

Atık ve macun dolgu numunelerinde haftalık salınım değerleri incelendiğinde:

-Alüminyum (Al) salınımının macun dolgu örnekleri süzöntü suyunda başlangıç haftası (Hafta 0) hariç en yüksek 0,6 mg/l civarında olduğu, 10. hafta ile 38. hafta arasında yatay bir seyir izlediği görülmüştür. Atık malzeme süzöntü suyunda ise 14. haftaya kadar oldukça düşük (0,1-34 mg/l) ve yatay bir seyir izlediği, 15. haftadan itibaren ise en düşük 144 mg/l ve en yüksek (29. hafta) 259 mg/l olarak ölçülmüştür.

-Arsenik (As) salınımı macun dolgu örnekleri süzöntü sularında genelde 0,01-0,04 mg/l arasında değişirken, atık malzemede ise ilk 30 hafta boyunca salınım olmamasına karşın son haftalarda 0,02-0,06 mg/l arasında salınım gerçekleşmiştir. Daha önce yapılan tank liçi çalışmalarında macun dolgu numunelerinden suya bir miktar arsenik (As^{+5}) salınımının gerçekleştiği belirtilmekle birlikte, bir kısım arseniğin etrenjit kafes yapısı içerisinde hapsediği veya hidrasyon ürünleri üzerinde tutunduğu ifade edilmiştir (Yang vd. 2020). Bu çalışmada ise atığa kıyasla çimentolu macun dolgu numunelerinden suya daha fazla As salınımının gerçekleştiği görülmüştür.

-Bakır (Cu) değerinin dolgu süzöntülerinde ilk 13 haftada inişli çıkışlı seyir izlediği ve 8. haftada en yüksek yaklaşık 2 mg/l salınım gerçekleştiği görülmüştür. Atık süzöntüsünde ise ilk 14 haftada 0,1-34 mg/l aralığında, 15. haftadan itibaren yükselerek en düşük 144 mg/l (15. hafta) ve en yüksek 619 mg/l (21. hafta) salınım gerçekleşmiştir.

-Baryum (Ba) değerinin macun dolgu örnekleri süzöntü suyunda başlangıç haftası (Hafta 0) hariç en yüksek yaklaşık 0,14 mg/l (2. hafta) olacak şekilde 7. haftadan itibaren (37. Hafta hariç) yatay bir seyir izlemiş ve 0,05 mg/l'nin altında salınım gerçekleşmiştir. Atık malzeme süzöntü suyunda ise 0,07 mg/l altında ve 21 farklı haftada salınım gerçekleşmemiştir.

-Kalsiyum (Ca) salınımının macun dolgu süzöntülerinde ilk 8 haftaya kadar ÇMD(R) örneklerinde daha belirgin olduğu ve en yüksek yaklaşık 2600 mg/l (6. hafta) salınım gerçekleştiği, 12 haftadan itibaren ise yatay bir seyir sürdürdüğü ve tüm örneklerde haftalık salınımın 600 mg/l'nin altında gerçekleştiği gözlenmiştir. Atık malzeme süzöntü suyunda ise en yüksek salınımın (638 mg/l) 2. haftada gerçekleştiği ve 3. haftadan itibaren haftalık salınım değerlerinin 400 mg/l'nin altında olduğu görülmüştür.

-Kadmiyum (Cd) salınımının macun dolgu örnekleri süzüntü suyunda ÇMD(B) numunesinde sadece 16 farklı haftada belirgin olduğu ve en yüksek salınımın 0,017 mg/l ile 40. haftada gerçekleştiği, buna karşın 24 farklı haftada salınım gerçekleşmediği görülmüştür. Atık malzeme süzüntü suyunda ise ilk 7 hafta düşük seviyede gerçekleşen salınım 8. haftadan itibaren artmış ve en yüksek 5,97 mg/l ile 21. haftada gerçekleşmiştir. Yang vd. (2020) çimentolu macun dolgunun su kalitesine etkisini değerlendirmek için yaptığı çalışmada, Cd^{+2} iyonlarının elektrik potansiyellerinin Ca^{+2} ile benzerlik arz ettiğini ve Ca^{+2} iyonları ile yer değiştirerek C-S-H jeli içerisinde hapsedildiğini, üzerinde tutulduğunu ya da solidifiye olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada da görüldüğü üzere çimento içeren macun dolgu numunelerinde Cd salınımlarının çok düşük seviyede olması, Cd iyonlarının Ca iyonları yer değiştirerek C-S-H jeli içerisinde hapsolması ile açıklanabilir. Atık malzemede ise önemli derecede Cd salınımı gerçekleşmiştir. Bu çalışmada da görüldüğü üzere macun dolguda kullanılan çimentonun Cd salınımını 40 hafta boyunca engellediği, bu nedenle macun dolguya yeterli miktarda çimento ilavesinin kritik öneme sahip olduğu anlaşılmıştır. Diğer taraftan, daha uzun bir periyotta (>40 hafta) ortamdaki nötralizasyon ürünlerinin tüketilmesi ve ortamın asidik özellik kazanması durumunda macun dolgu numunelerinden suya salınacak Cd konsantrasyonundaki değişimin izlenmesi gerekmektedir.

-Kobalt (Co) macun dolgu örnekleri süzüntü suyunda bazı haftalarda salınım gerçekleşmiştir. En yüksek salınım 28. haftada 0,023 mg/l ile ÇMD(B) numunesinde olmuştur. Atık malzeme süzüntü suyunda ise 5. haftadan itibaren salınım gerçekleştiği ve en yüksek salınımın 0,73 mg/l ile 28. haftada gerçekleştiği görülmüştür. Co^{+2} iyonlarının da çimentodaki Ca^{+2} iyonları ile yer değiştirerek çimento taneleri üzerinde ya da hidrasyon ürünleri içerisinde yer alabildiği belirtilmiştir (Yang vd., 2020).

Macun dolgu örnekleri süzüntü suyunda ilk 12 hafta inişli çıkışlı bir demir (Fe) salınımının olduğu, 12. haftadan itibaren ise salınımın çok düşük (30-37 haftalar hariç) seviyelerde olduğu görülmüştür. En yüksek salınım 5. haftada 0,62 mg/l ile ÇMD(R) örneğinde olmuştur. Atık malzeme süzüntü suyunda ise 14. haftaya kadar 8 mg/l'nin altında olan salınım, 15. haftadan itibaren artış göstermiş (>50 mg/l) ve 28. haftada 2579 mg/l seviyesine ulaşmıştır.

-Potasyum (K) değerinin macun dolgu örnekleri süzüntü suyunda ilk 3 haftadan sonra yatay bir seyir izlediği ve 10 haftadan itibaren 35 mg/l'nin altında salınım gerçekleştiği görülmüştür. Atık malzeme süzüntü suyunda da benzer davranış gözlenmiş

ancak, macun dolgu numunelerine kıyasla daha az salınım gerçekleşmiştir. Atık malzelesinde ikinci haftadan sonra salınım değerleri 10 mg/l'nin altında seyretmiştir.

-Magnezyum (Mg) değeri ÇMD(R) numunesi süzöntü suyunda genelde tüm haftalarda yatay bir seyir izlemiş ve 36 mg/l'nin altında bir salınım gerçekleşmiştir. ÇMD(B) numunesinden alınan süzöntü suyunda ise genelde 50 mg/l'nin üzerinde Mg salınımı gerçekleşmiş ve 185,6 mg/l ile 29. haftada en yüksek değere ulaşmıştır. Atık malzeme süzöntü suyunda macun dolgu örneklerine kıyasla daha fazla Mg salınımı tespit edilmiş, 5-32. haftalar arasında 200 mg/l'nin üzerinde ve en yüksek 1358 mg/l ile 9. haftada salınım gerçekleşmiştir.

-Mn salınımı Mg salınımı gibi tüm örneklerde neredeyse benzer karakteristiktir. ÇMD(R) numunesi süzöntü suyunda genelde tüm haftalarda yatay ve 1 mg/l'nin altında bir salınım gerçekleşmiştir. ÇMD(B) numunesinden alınan süzöntü suyunda ise 22 farklı haftada 1 mg/l'nin üzerinde Mn salınımı gerçekleşmiş ve 4,6 mg/l ile 28. haftada en yüksek değere ulaşmıştır. Atık malzeme süzöntü suyunda macun dolgu örneklerine kıyasla daha fazla Mn salınımı tespit edilmiş, 5-32. haftalar arasında 10 mg/l'nin üzerinde ve en yüksek 82 mg/l ile 9. haftada salınım gerçekleşmiştir.

-Molibden (Mo) salınımı atık malzeme süzöntü suyunda çok düşük seviyededir (<0,08 mg/l) ve 20-40. hafta aralığında salınım gerçekleşmemiştir (<0,001 mg/l). ÇMD(R) numunesi süzöntü suyunda 7. haftadan itibaren 0,15 mg/l'nin altında salınım gerçekleşmiş ve en yüksek değer 2. haftada 1 mg/l ile olarak tespit edilmiştir. ÇMD(B) numunesinde ise 0,06 mg/l'nin altında oldukça düşük seviyelerde salınım gerçekleşmiştir.

-Sodyum (Na) salınımı hem atık malzeme hem de macun dolgu süzöntü suyunda ilk 2-3. haftadan sonra genelde yatay bir seyir izlemiştir. Atık malzeme süzöntü suyunda 3. haftadan itibaren <10 mg/l, macun dolgu örneklerinde ise 3. haftadan itibaren <47 mg/l salınım olmuştur.

-Nikel (Ni) salınımı atık malzeme süzöntü suyunda 1, 9, 21 ve 28. haftalar hariç genellikle 0,1-1,0 mg/l seviyesinde gerçekleşmiştir. En yüksek salınım değeri, 6,7 mg/l ile 28. haftada oluşmuştur. Kinetik teste tabi tutulan macun dolgu numunelerinden elde edilen süzöntü suyundaki Ni değerleri ise atığa kıyasla daha düşük seviyelerdedir. İlk 10 haftalık süreçte Ni salınımı daha belirgin olup, en yüksek salınım 5. haftada 2,34 mg/l ile ÇMD(R) numunesinde gerçekleşmiştir.

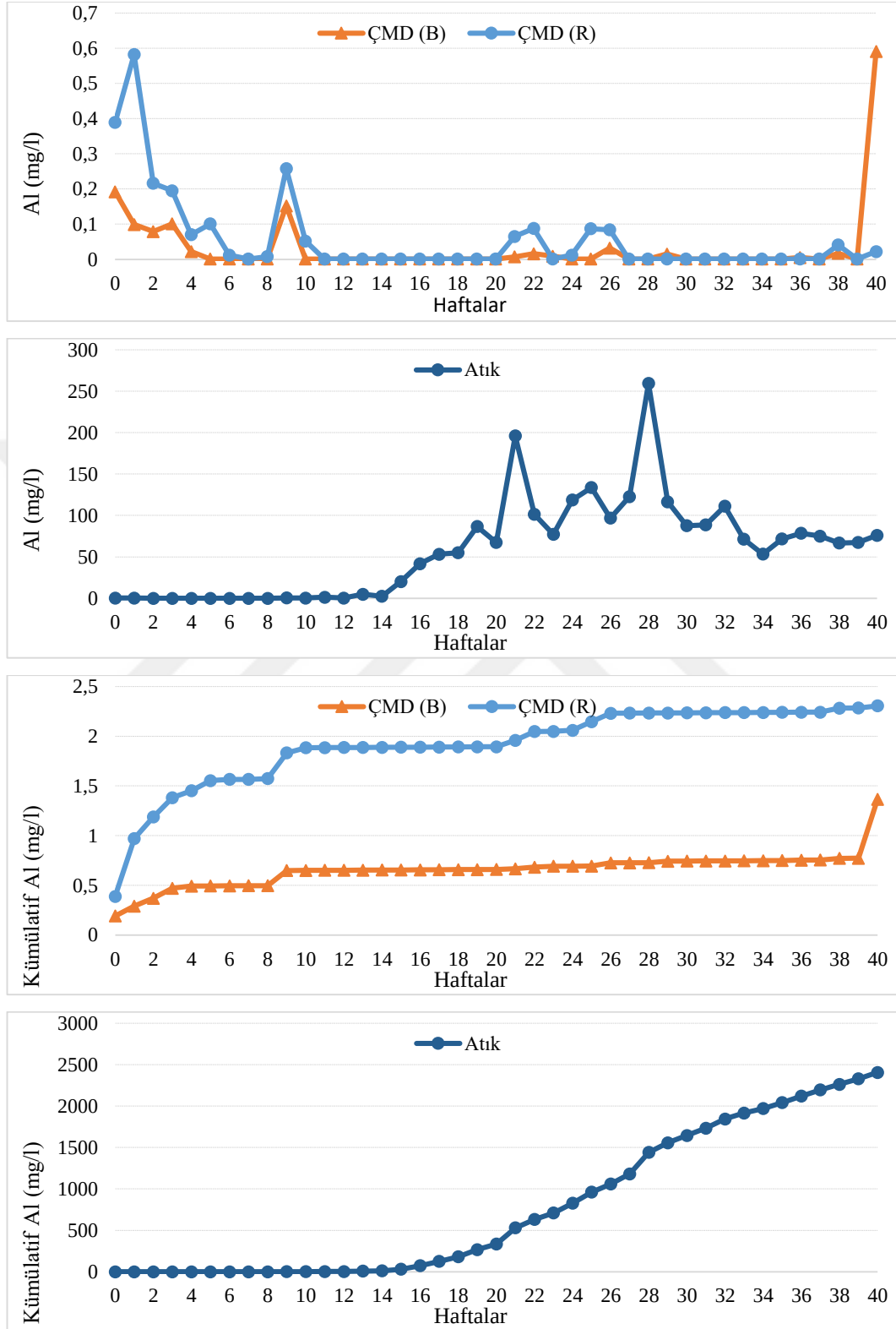
-Kurşun (Pb) salınımı atık malzeme süzöntü suyunda ilk 12 hafta boyunca 0,1 mg/l seviyelerinde, 15-32. hafta aralarında 0,5 mg/l'nin üzerinde ve 19. haftada 2,2 mg/l

seviyesinde gerçekleşmiştir. Macun dolgu numunelerinde ise başlangıç haftası hariç neredeyse tüm haftalarda 0,01 mg/l seviyesinde yatay bir seyir izlemiştir. Yang vd. (2020), Pb^{+2} iyonlarının C-S-H jelindeki Ca^{2+} iyonları ile yer değiştirerek C-S-H jelinin yoğunluğunu ve nanoyapısını değiştirdiğini, çatlak miktarı ve genişliğini de artırarak macun dolguda gevşek bir kütlenin oluşmasına ve Pb^{+2} iyonlarının suya salınmasına neden olabileceğini belirtmiştir. Macun dolgu numunelerinde bulunan çimento ortamın bazik kalmasını sağlaması nedeniyle 40 haftalık kinetik test döngü süresince macun dolgu numunelerinde Pb salınımlarının düşük seviyede olduğu, buna karşın atık malzemeden suya önemli miktarda Pb salınımının gerçekleştiği gözlenmiştir.

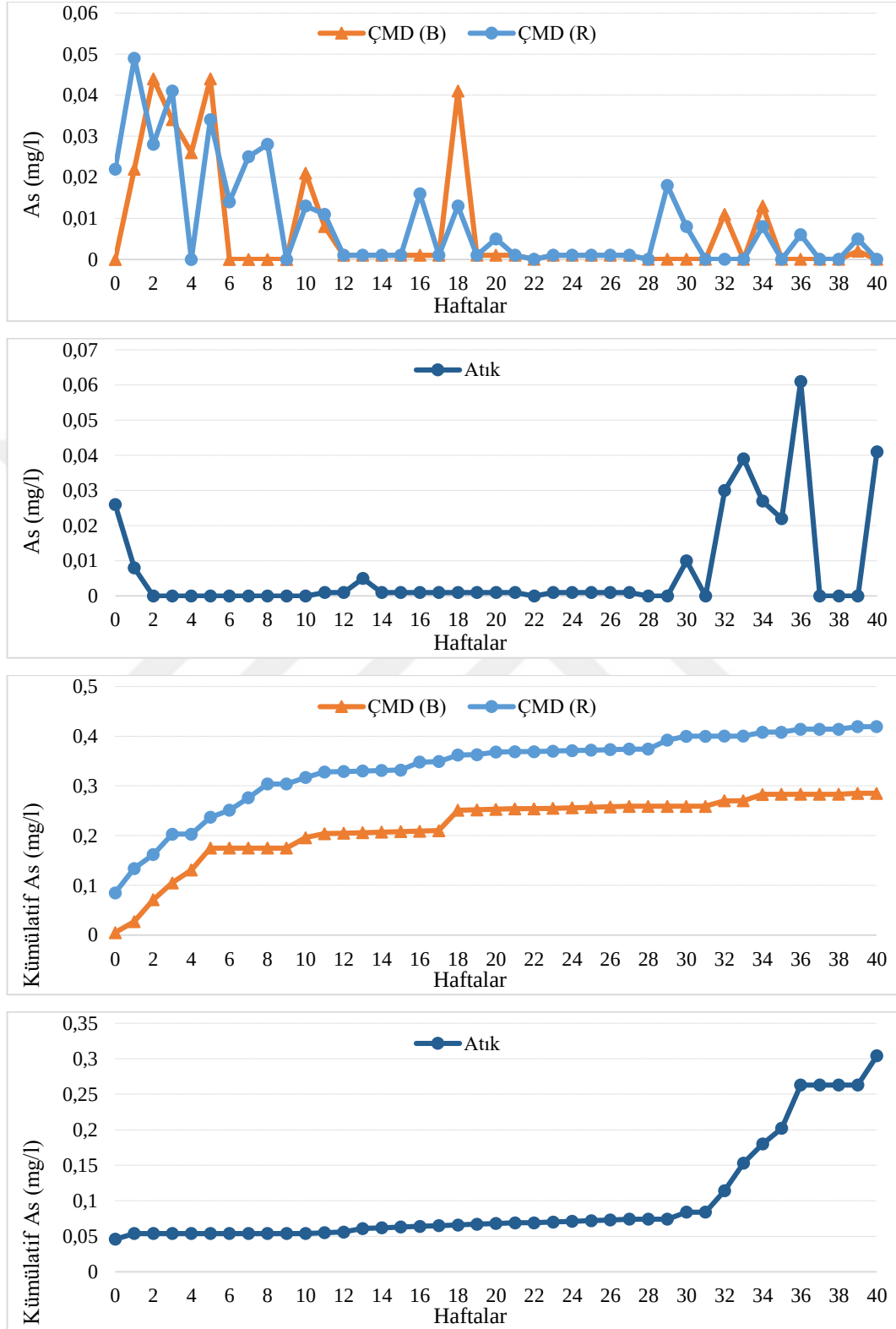
Macun dolgu numunelerinden alınan süzüntü sularındaki stronsiyum (Sr) salınımı ilk 10 haftada ÇMD(R) numunesinde nispeten belirgin olup, daha sonraki tüm haftalarda 0,1-0,6 mg/l arasında yatay bir seyir göstermiştir. Atık malzemeden alınan süzüntü suyunda da haftalık Sr salınımı 0,1-0,8 mg/l arasında değişmiştir.

Atık malzeme süzüntü suyunda ilk 8 haftada 100 mg/l'nin altında olan çinko (Zn) salınımı, 9-40. hafta arasında 100 mg/l'nin üzerine çıkmış ve en yüksek 729 mg/l salınım ile 21. haftada gerçekleşmiştir. Macun dolgu numunelerinden alınan süzüntü sularında ise salınımın genelde 3 mg/l'nin altında olduğu, ÇMD(B) numunesinde 23. Haftadan itibaren bazı haftalarda 3 mg/l'nin üzerinde salınım gerçekleştiği ve 40. Haftada 10 mg/l ye ulaştığı gözlenmiştir. Macun dolgu numuneleri açısından Zn salınımı, ÇMD(B) numunesinde nispeten daha belirgindir. Zn^{+2} iyonlarının ortamdaki OH^- ile reaksiyona girerek amorf yapıdaki $Zn(OH)_2$ 'yi oluştururarak hidrate olmuş çimento tanelerinin yüzeyine tutunmaktadırlar. Ancak çinko silika jel ve zayıf kristalize C-S-H jelinin karışımı olan bu amorf yapıdaki malzeme kararlı bir yapıda değildir ve Zn^{+2} iyonları kolaylıkla suya salınabilmektedir. Diğer taraftan, bir miktar Zn^{+2} iyonları da C-S-H jelindeki Ca^{+2} ile reaksiyona girerek kristal yapıdaki $Ca[Zn(OH)_3.H_2O]_3$ ürününü oluşturmakta olup, kararlı yapıdaki bu üründen Zn^{+2} iyonlarının salınımı söz konusu değildir. Bu nedenle macun dolgu bünyesinde bulunan atık içerisindeki toplam Zn^{+2} iyonlarından sadece bir kısmının suya salınımının söz konusu olduğu belirtilmiştir (Yang vd., 2020).

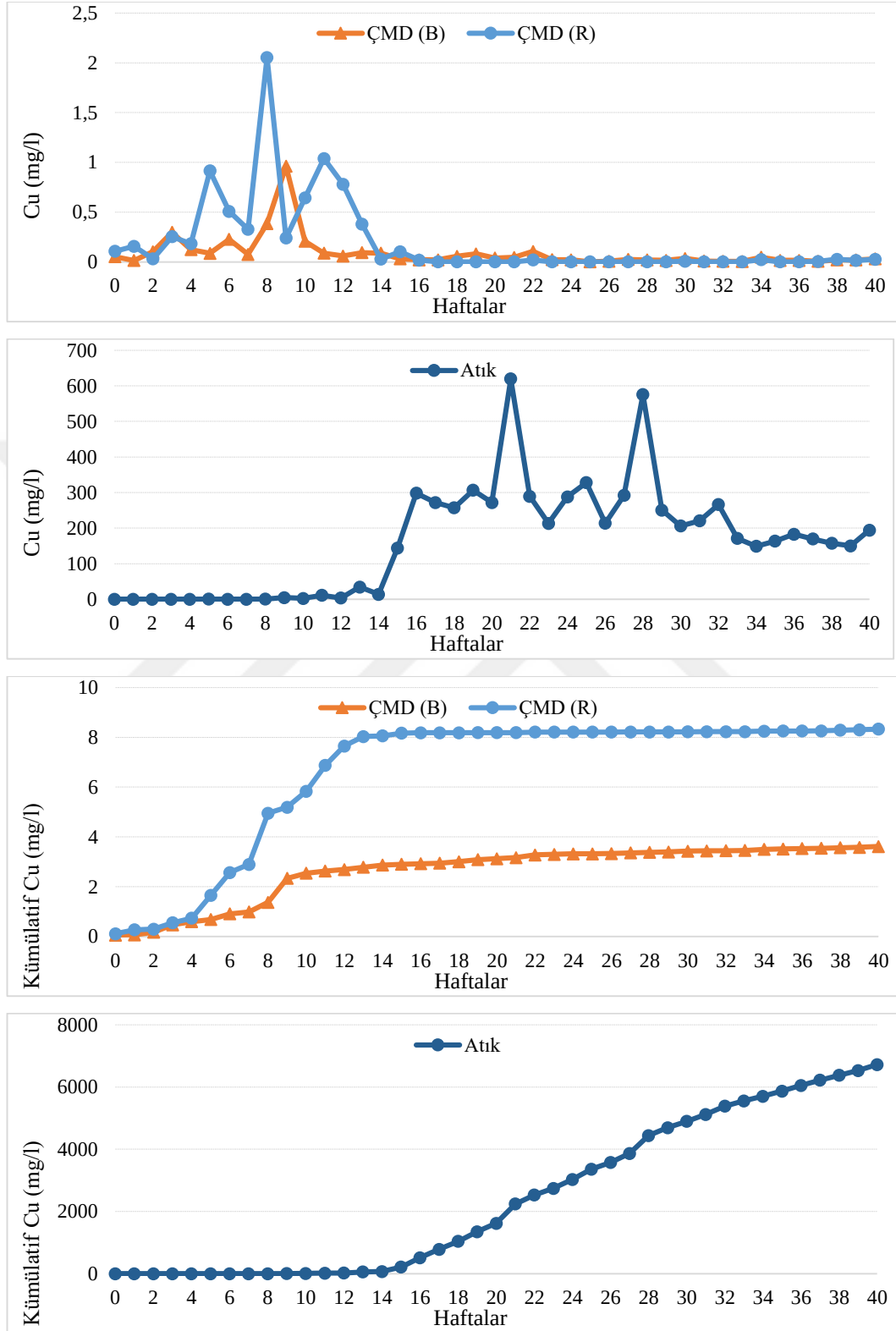
Genel olarak haftalık ağır metal analizi sonuçları değerlendirildiğinde macun dolgunun ağır metal salınımlarını azalttığı görülmüştür. Bununla birlikte 40 haftalık kinetik test sonucuna göre bütün (monolitik) ve rendelenmiş (taneli) macun dolgu numuneleri arasında ağır metal salınımları açısından belirgin bir farklılığın olmadığı gözlenmiştir.



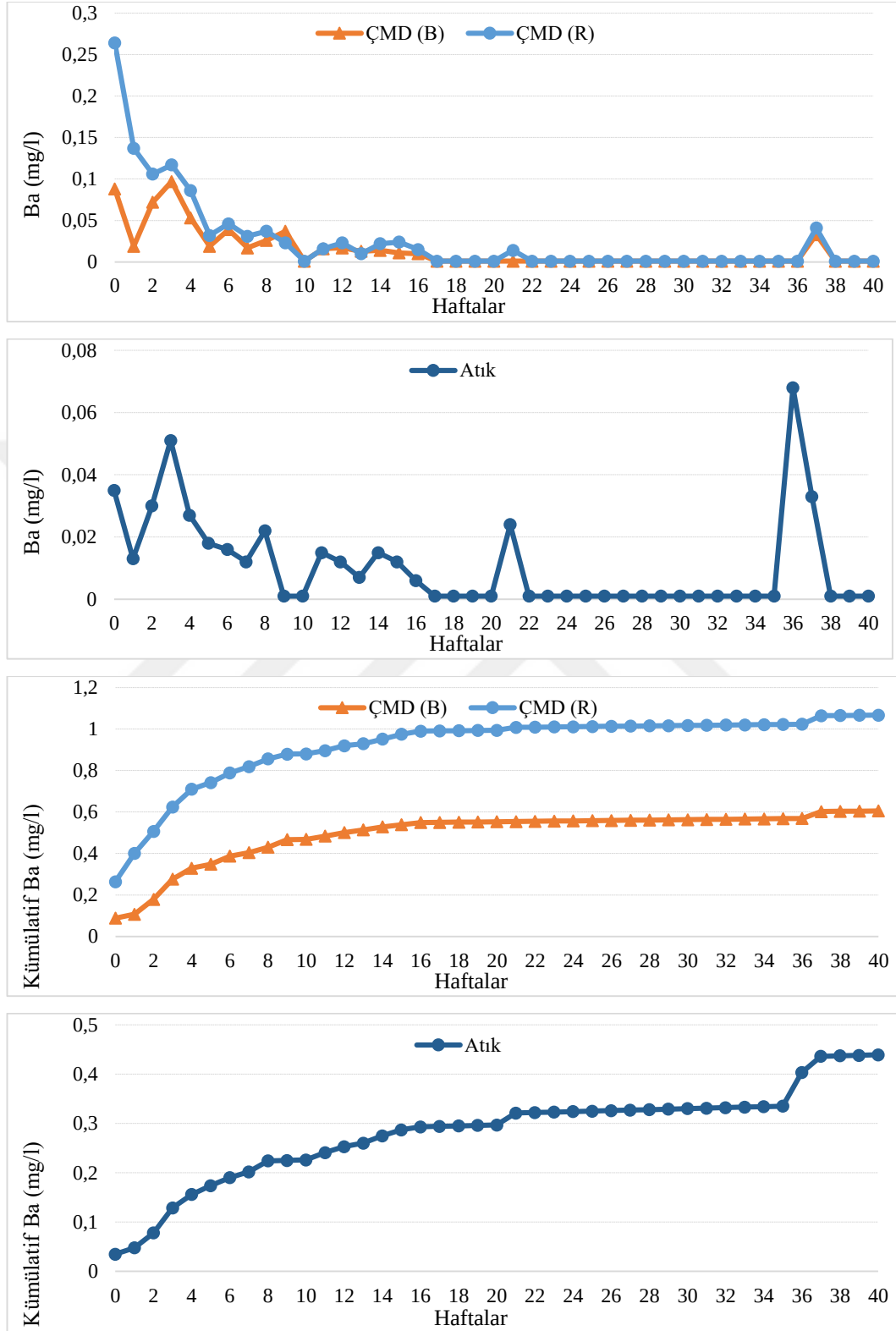
Şekil 17. Kinetik test sonucu elde edilen süzöntü suyu için haftalık ve kümülatif Al değerleri



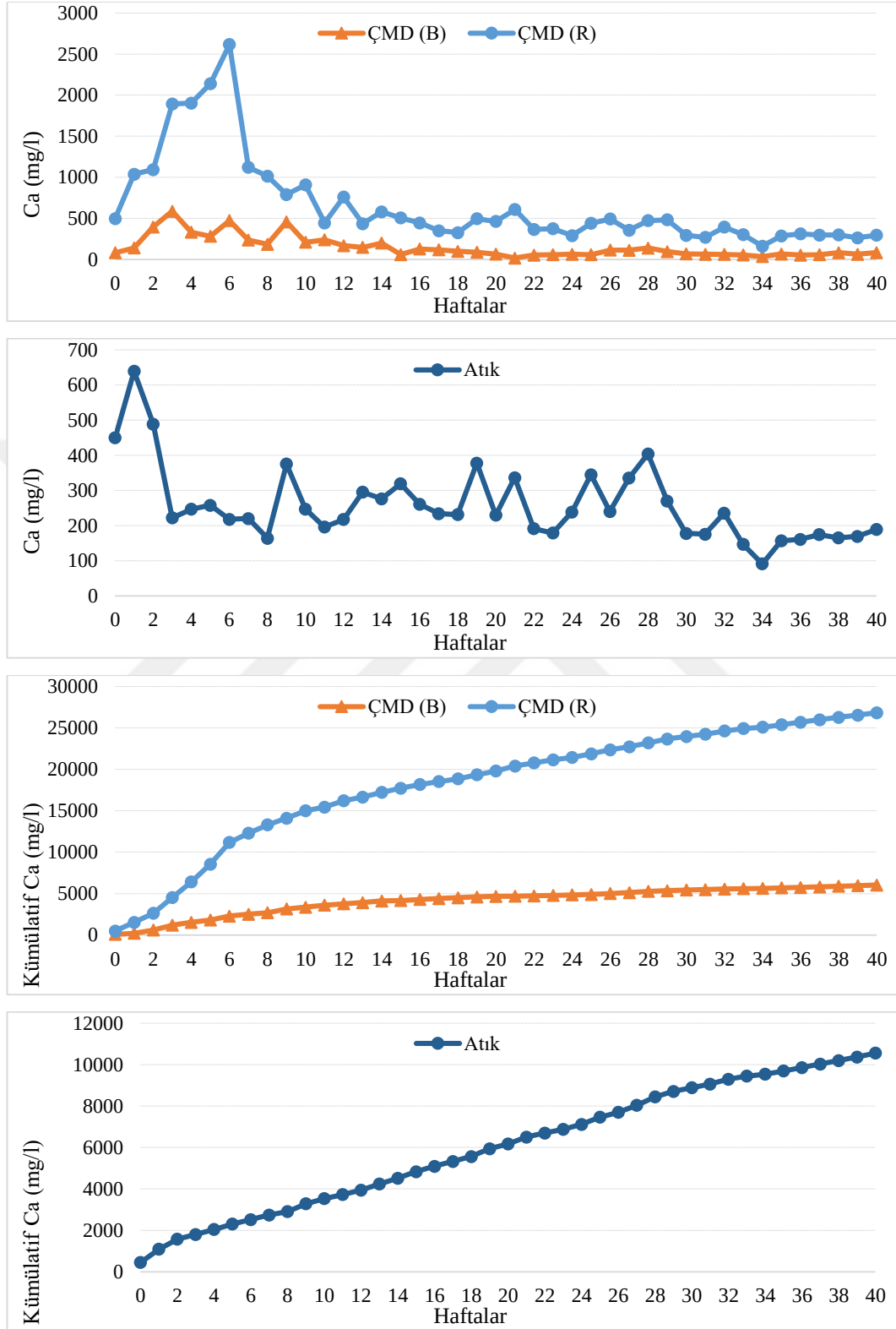
Şekil 18. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif As değerleri



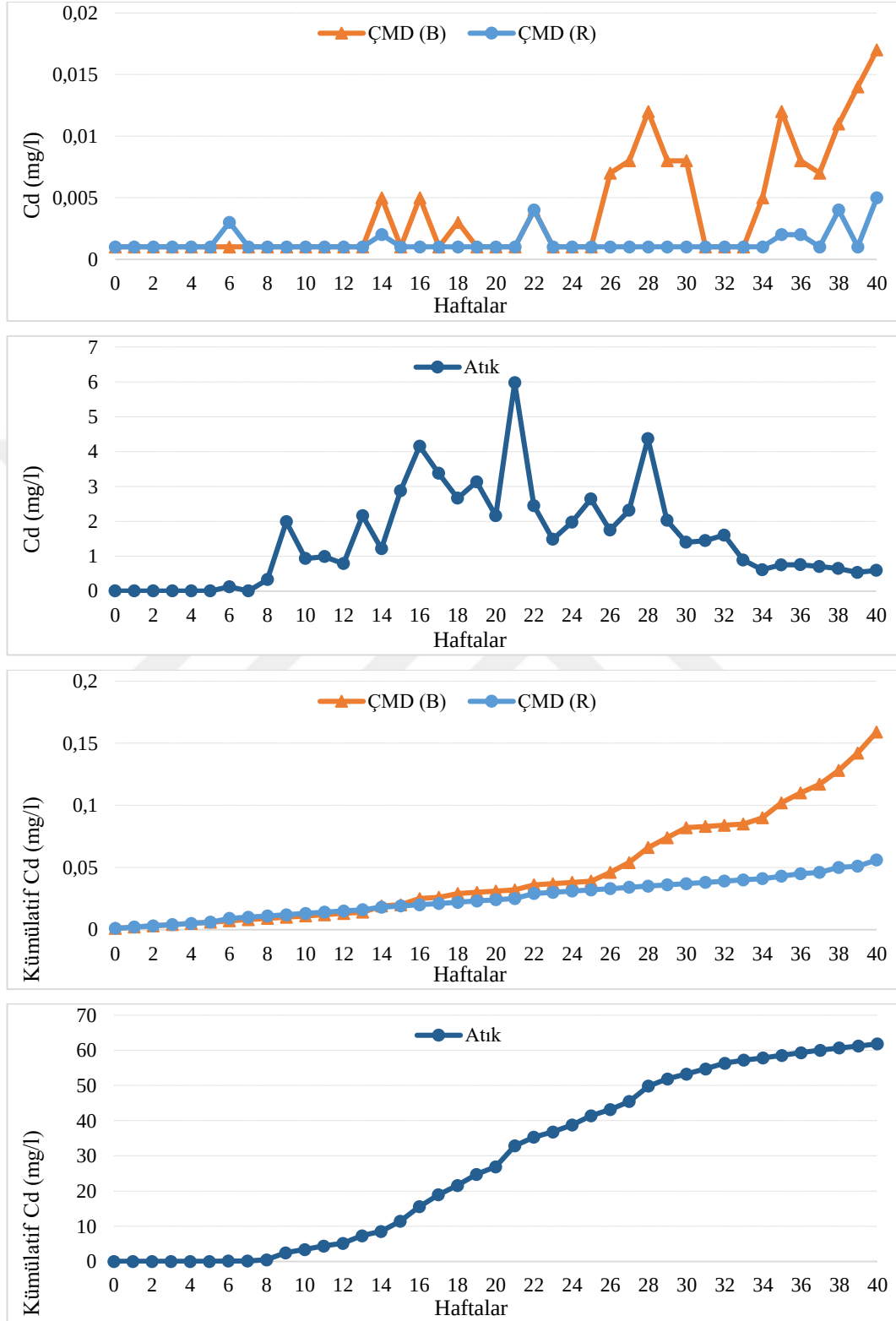
Şekil 19. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Cu değerleri



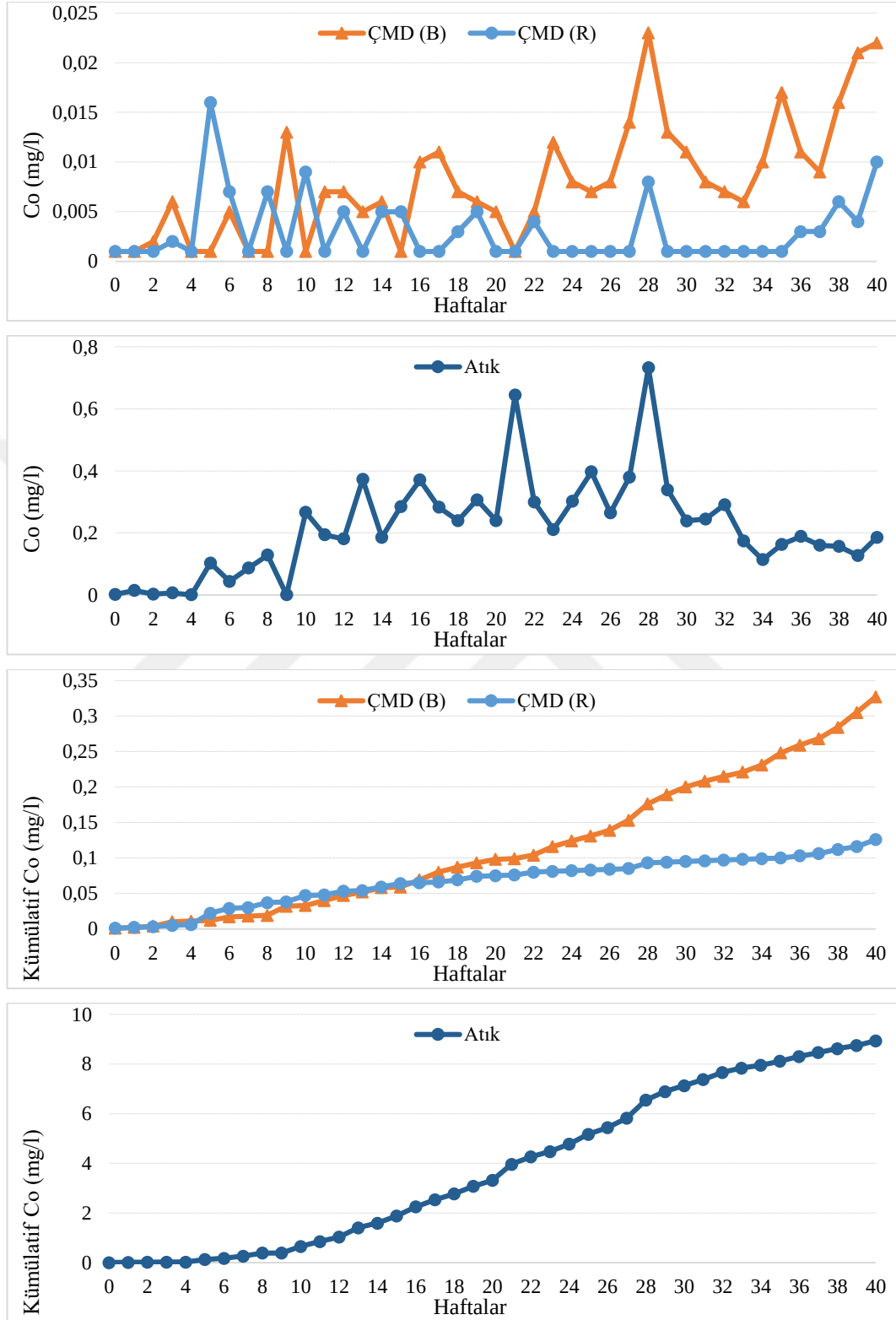
Şekil 20. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Ba değerleri



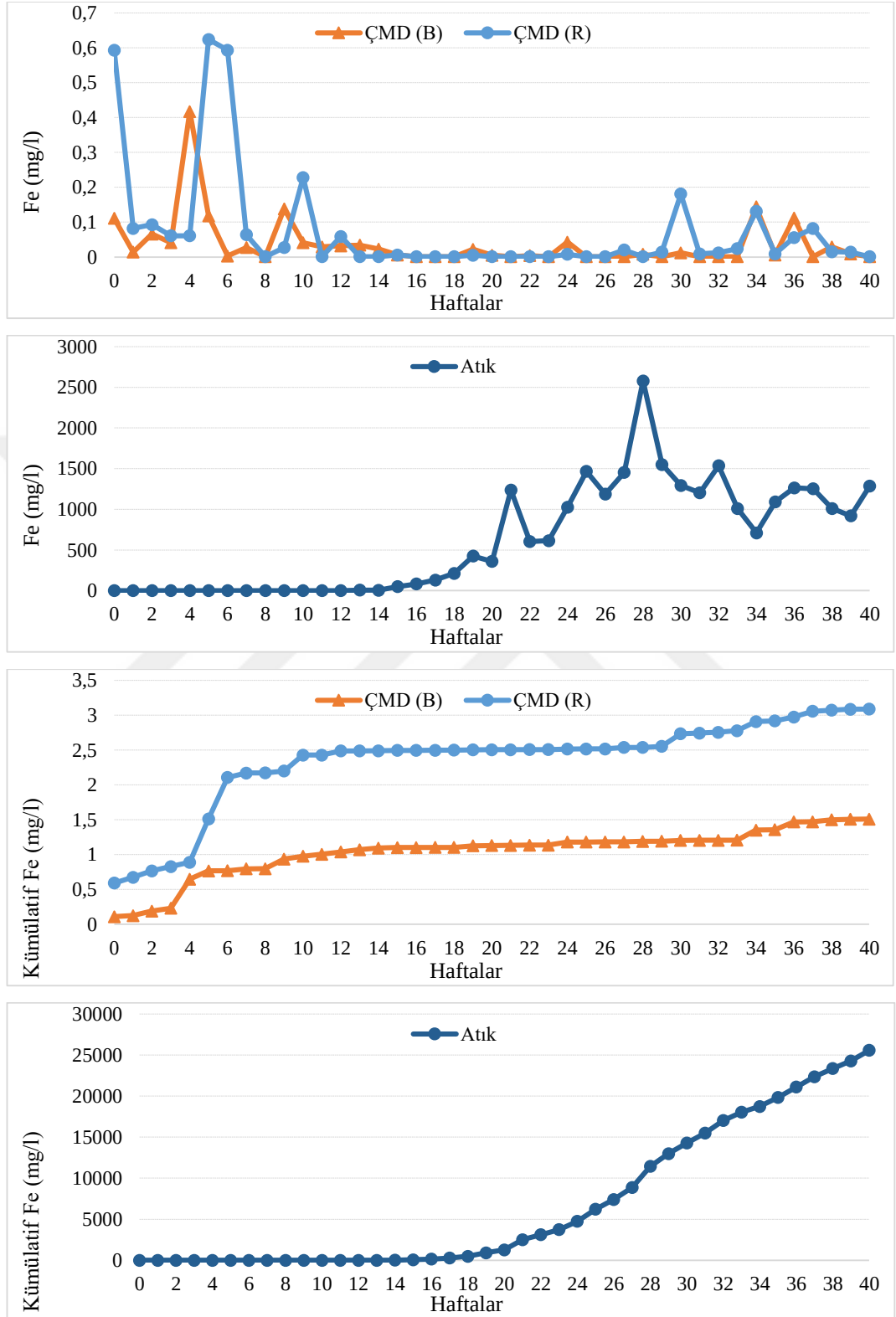
Şekil 21. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Ca değerleri



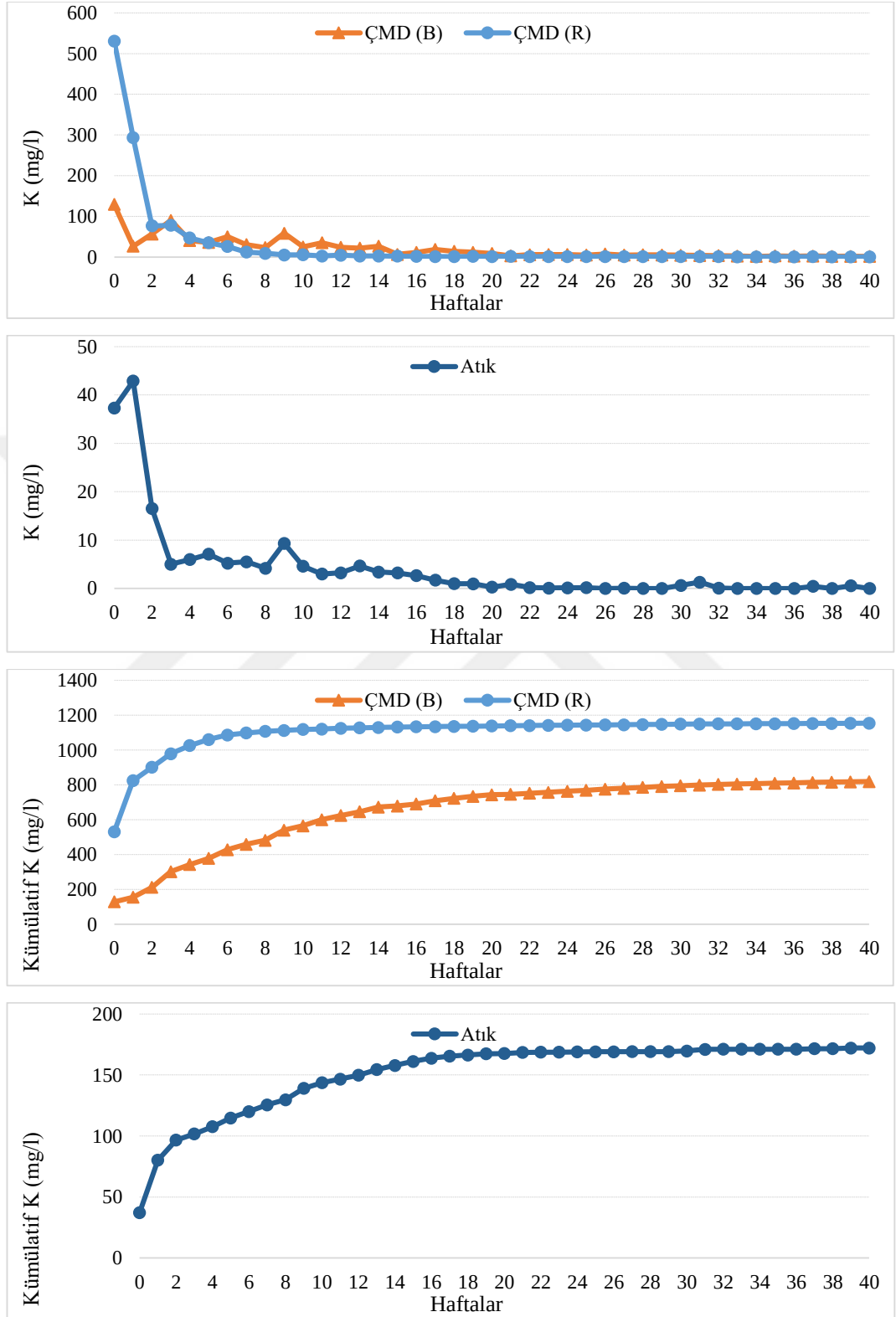
Şekil 22. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Cd değerleri



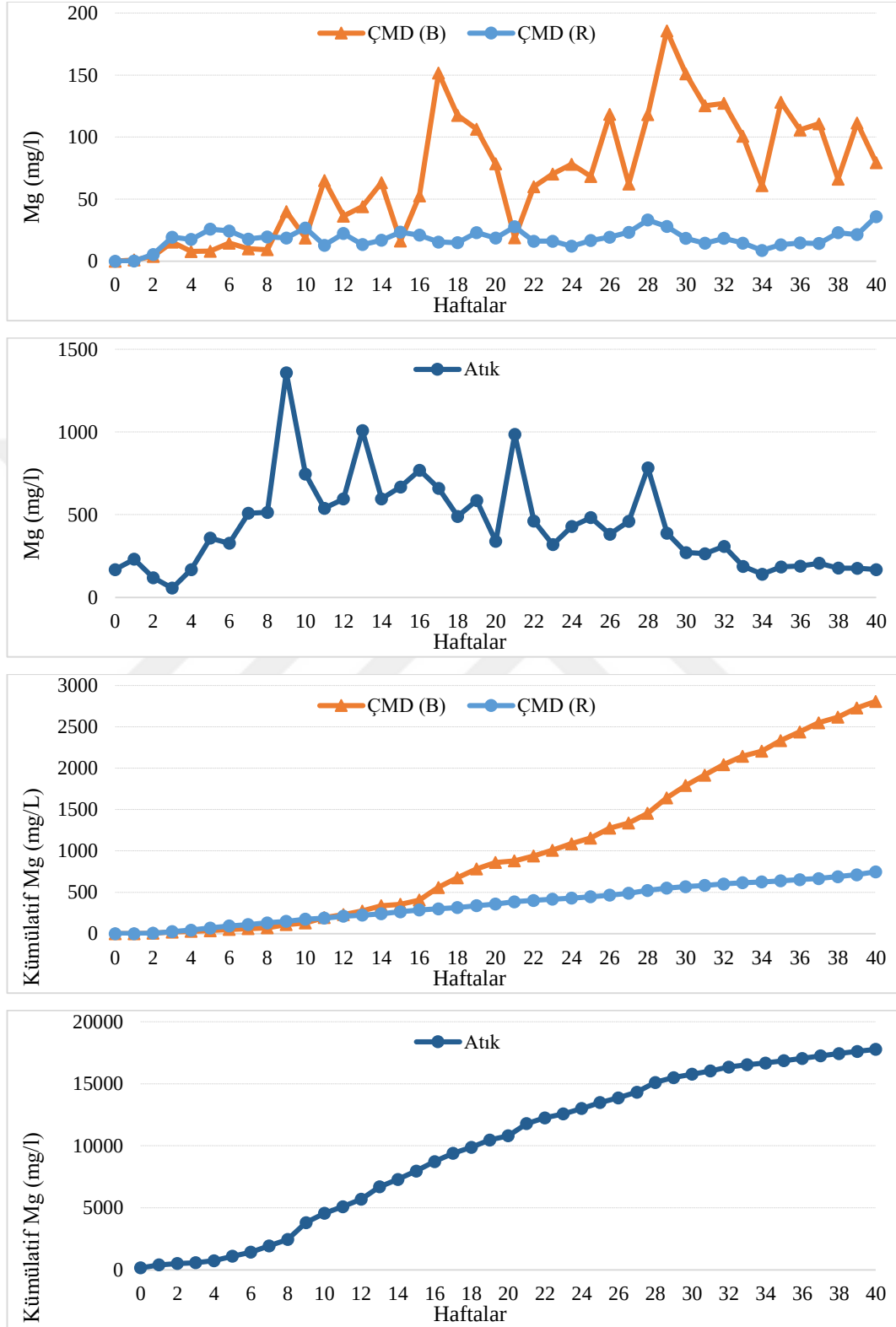
Şekil 23. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Co değerleri



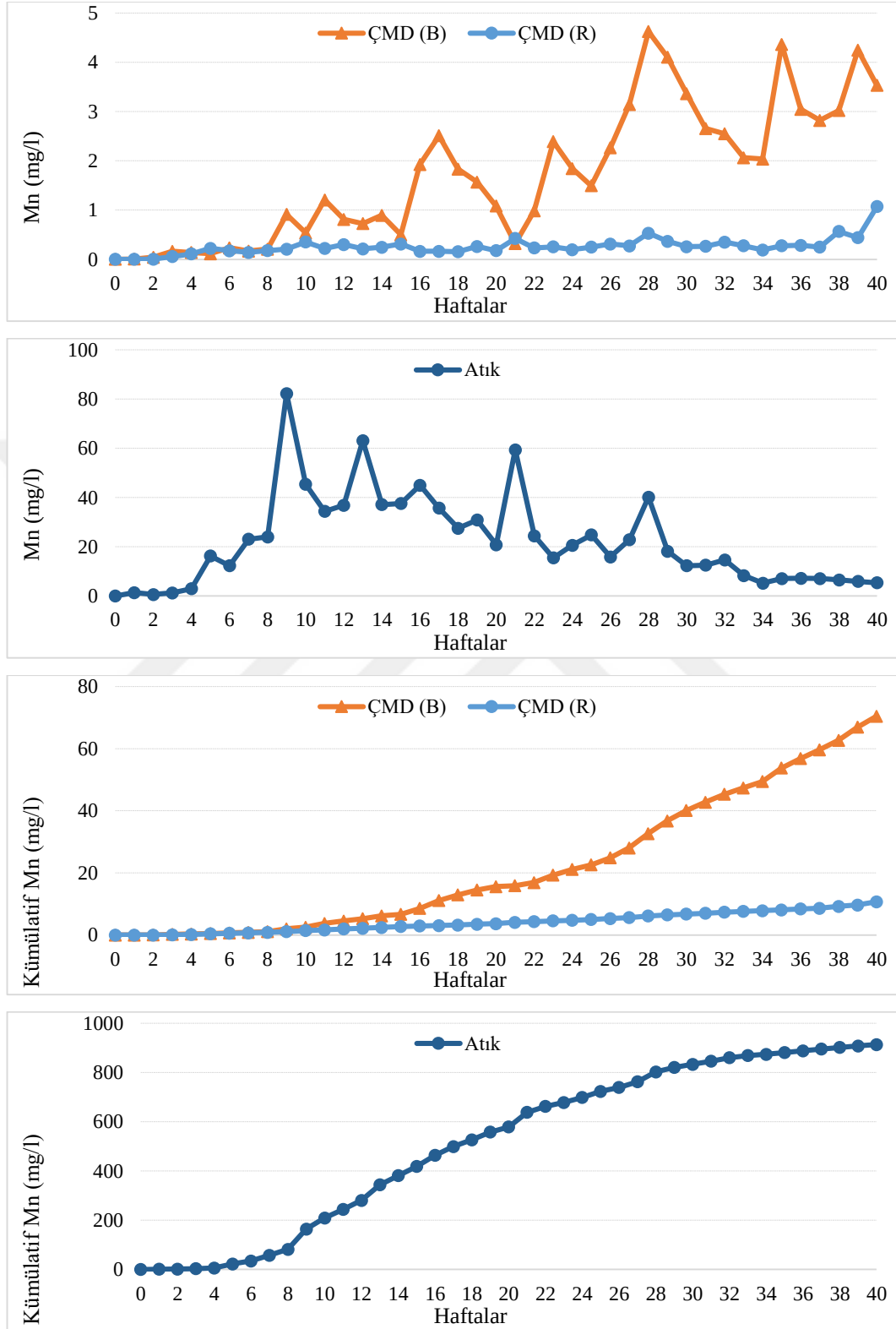
Şekil 24. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Fe değerleri



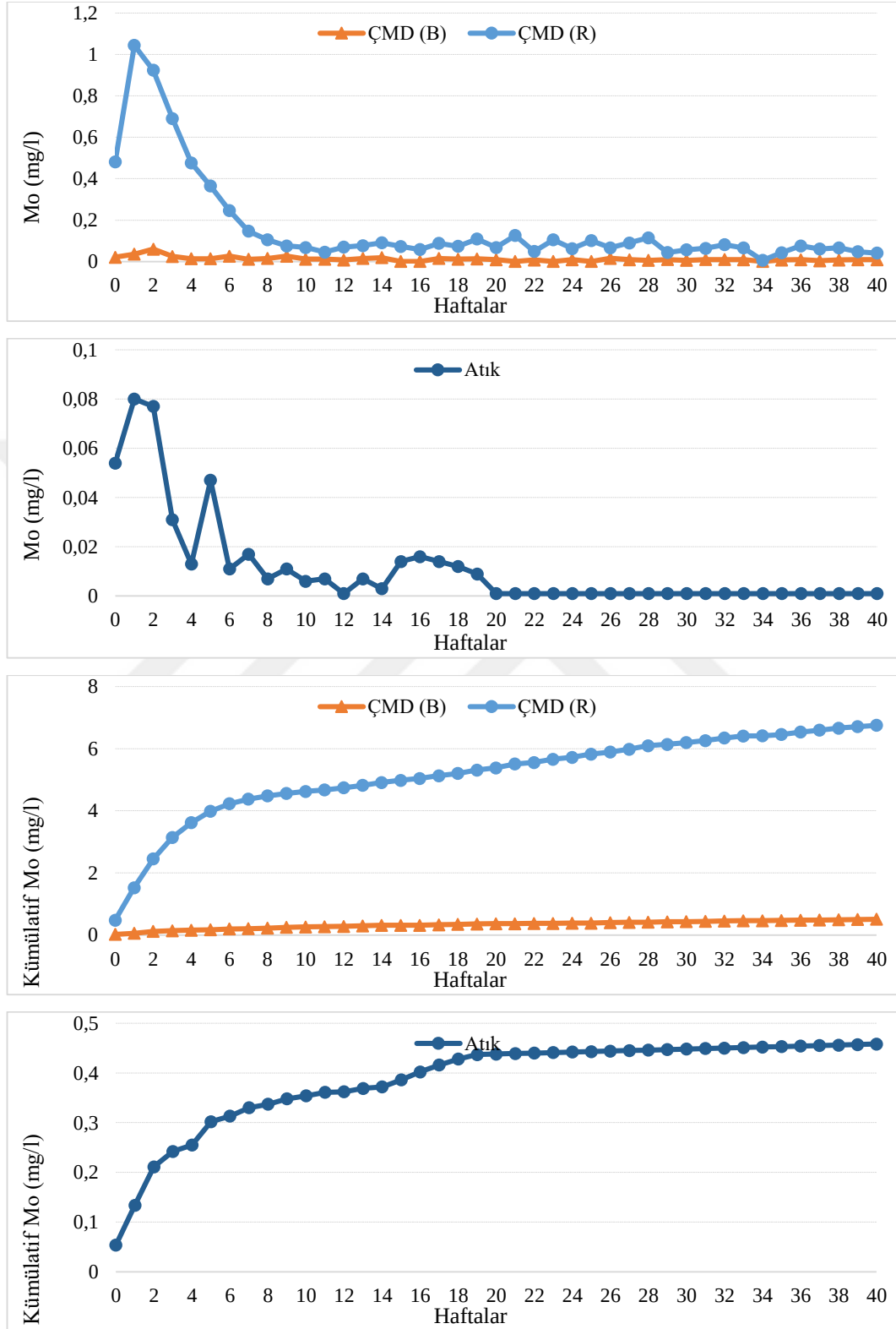
Şekil 25. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif K değerleri



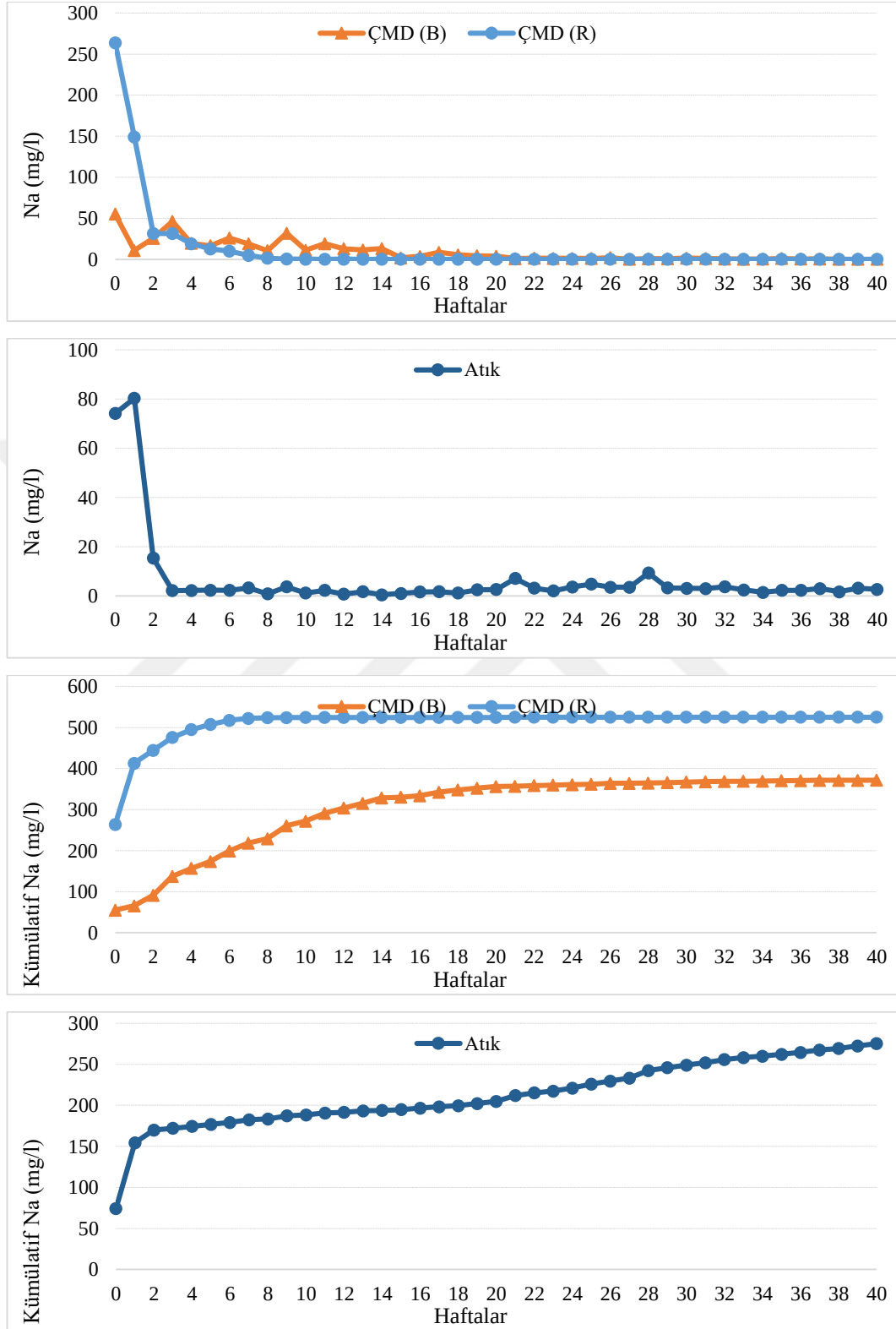
Şekil 26. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Mg değerleri



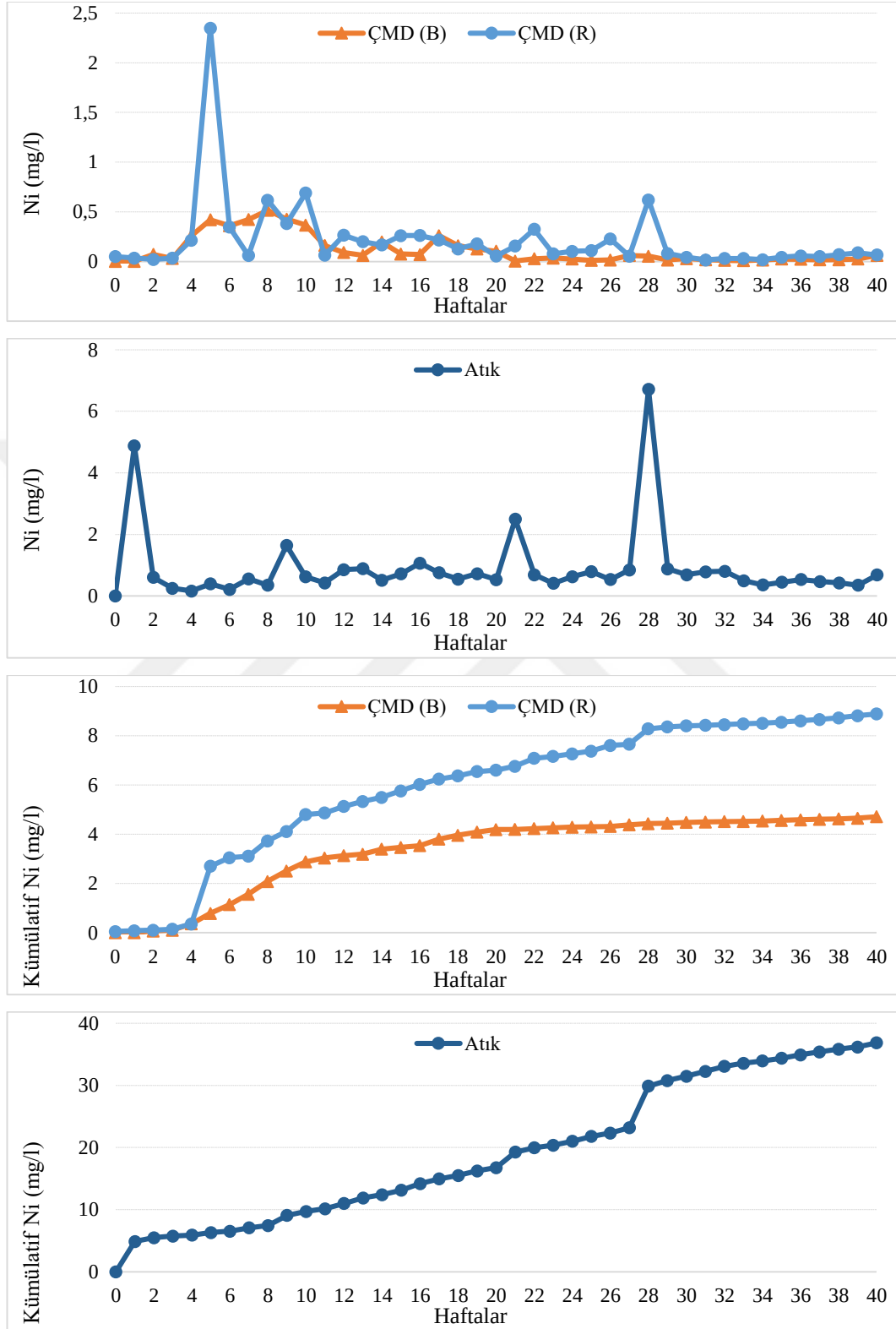
Şekil 27. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Mn değerleri



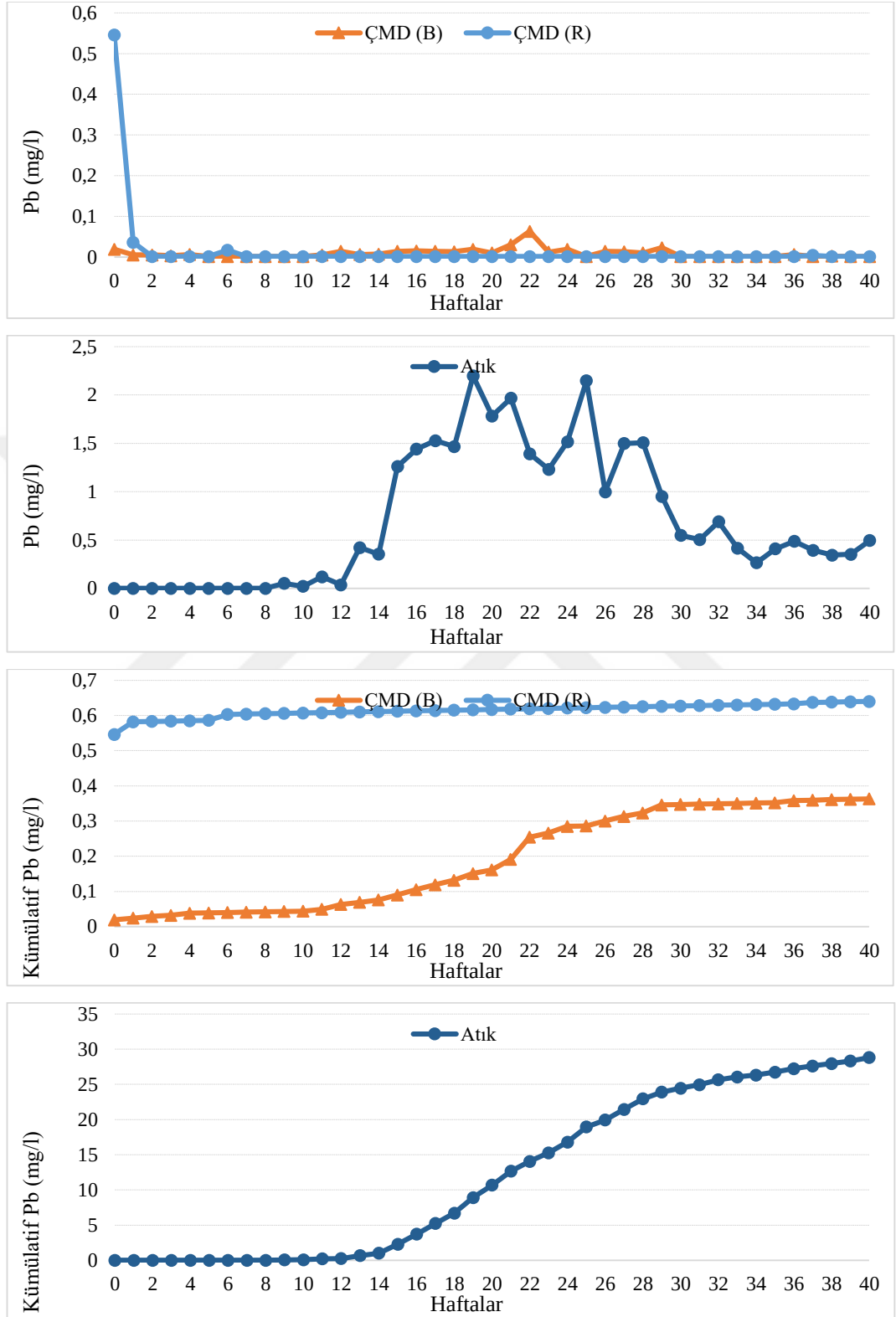
Şekil 28. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Mo değerleri



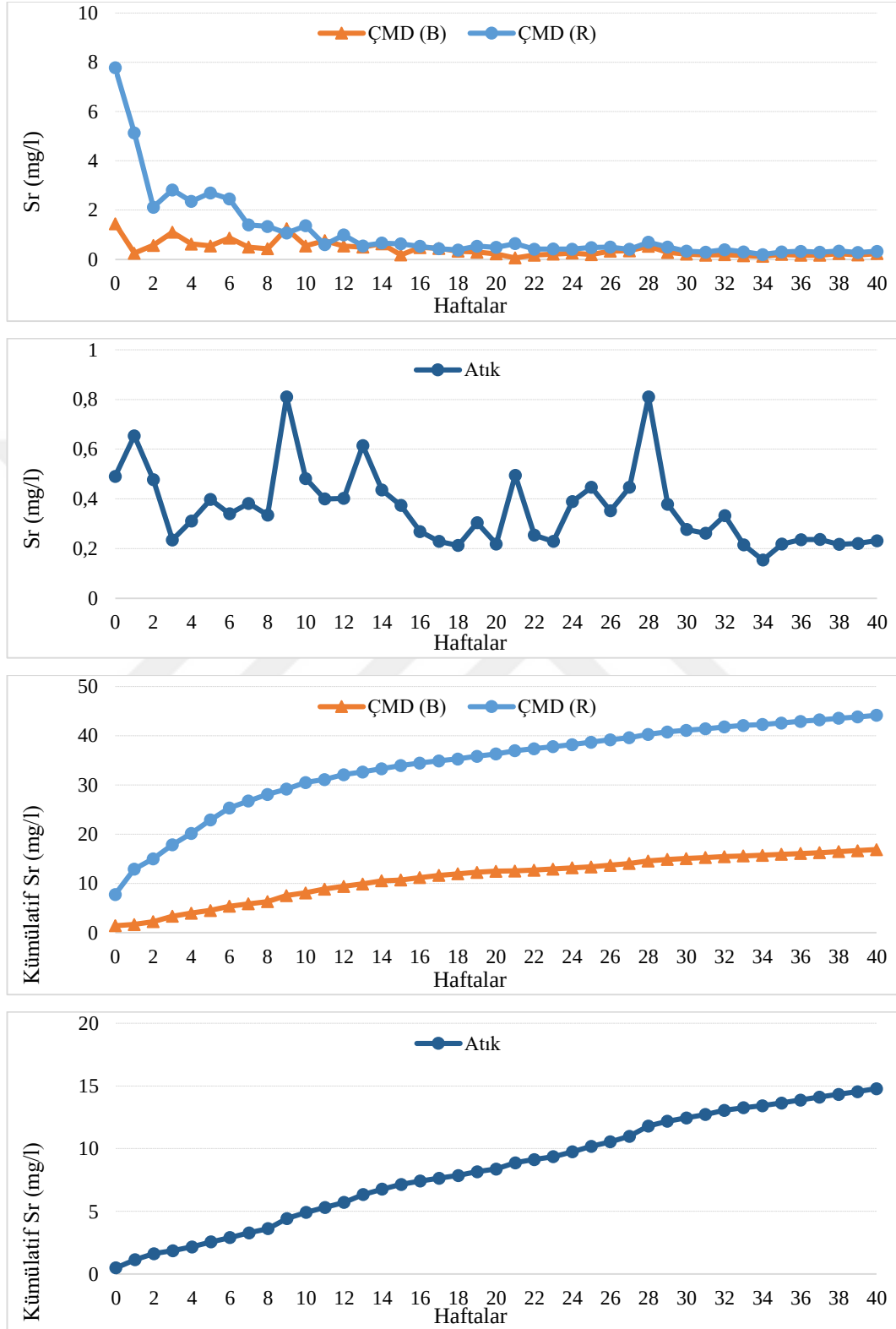
Şekil 29. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Na değerleri



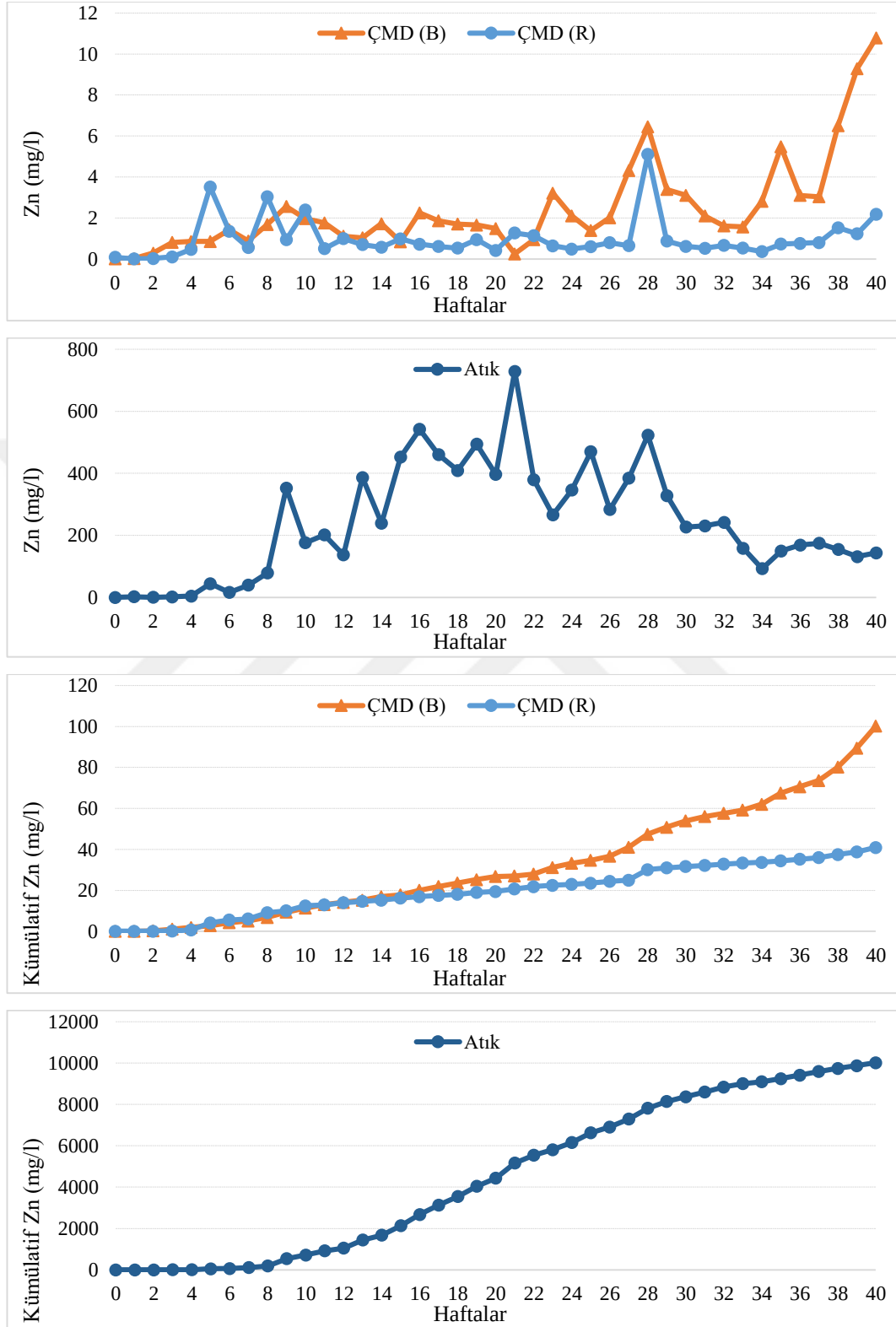
Şekil 30. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Ni değerleri



Şekil 31. Kinetik test sonucu elde edilen süzöntü suyu için haftalık ve kümülatif Pb değerleri



Şekil 32. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Sr değerleri



Şekil 33. Kinetik test sonucu elde edilen süzüntü suyu için haftalık ve kümülatif Zn değerleri

3.3. Kimyasal ve Mineralojik Yapıdaki Değişimin Değerlendirilmesi

40 haftalık kinetik test döngüsünün tamamlanmasından sonra hücrelerden alınan atık ve macun dolgu örnekleri tekrar kimyasal ve mineralojik analize tabi tutularak kimyasal ve mineralojik yapıdaki değişim değerlendirilmiştir. Sülfürlü atıkta bulunan pirit su (nem) ve oksijen (hava teması) ile etkileşime girdiğinde okside olarak asit ve sülfat oluşumuna sebep olmaktadır. Bu nedenle 40 hafta boyunca yapay olarak oksidasyona uğratılan sülfür içeriği yüksek (%28,77) atık malzeme ve macun dolgu numunelerindeki sülfidik sülfür miktarlarının azalması beklenmiştir. Ancak Tablo 13 incelendiğinde, sülfidik sülfür oranlarında yüzdesel (%) olarak belirgin bir azalışın olmadığı görülmektedir. Özellikle atığa ait sülfidik sülfür (%28,77) oranının kinetik test sonucu %30,85'e çıktığı görülmektedir. Esasen sülfidik sülfür miktarı ortamda kütlece azalmıştır. Ancak oksidasyonla birlikte ortamdaki bazı nötralizasyon potansiyeline sahip mineraller (kalsit, dolomit vb.) de çözündüğünden diğer minerallerdeki azalma sülfidik sülfür miktarının ortamda daha fazlaymış gibi görünmesine yol açmıştır.

Tablo 13. Atık malzeme ve macun dolgu karışımlarının kinetik test öncesi ve sonrası toplam kükürt ve sülfidik sülfür içerikleri

Numune	Toplam S (%)		Sülfidik sülfür (S ²⁻) (%)		Sülfat (SO ₄) (%)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
Atık	31,25	33,16	28,77	30,85	2,48	2,31
ÇMD(B)	29,05	28,51	24,61	23,84	4,44	4,67
ÇMD(R)		28,46		24,94		3,52

Tablo 14'de verilen kimyasal bileşim değerleri (%) bu yaklaşımı doğrulamaktadır. Örneğin; atık malzeme içerisindeki SiO₂ miktarı %14,34'ten %15,95'e, Al₂O₃ miktarı %4,82'den %5,11'e yükselirken, MgO miktarı %2,44'ten %0,79'a, CaO miktarı da %2,67'den %2,40'a düşmüştür. Özellikle MgO miktarındaki azalma belirgindir. Macun dolgu numunelerinde ise 40 haftalık standart kinetik test döngüsü sonucu sülfidik sülfür, MgO ve CaO miktarlarındaki değişim (%) oldukça sınırlı kalmıştır (Tablo 13 ve Tablo 14).

Tablo 14. Atık malzeme ve macun dolgu karışımlarının kinetik test öncesi ve sonrası kimyasal içerikleri

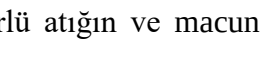
Numune	%SiO ₂		%Al ₂ O ₃		%Fe ₂ O ₃		%MgO		%CaO		%Na ₂ O		%K ₂ O	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
Atık	14,34	15,95	4,82	5,11	40,51	44,85	2,44	0,79	2,67	2,40	0,20	0,23	0,26	0,29
ÇMD(B)	14,17	13,51	4,56	4,43	38,01	36,98	2,29	1,89	6,50	5,95	0,20	0,16	0,29	0,22
ÇMD(R)		14,76		4,79		39,29		2,31		4,29		0,19		0,24
Numune	%TiO ₂		%P ₂ O ₅		%MnO		%Cr ₂ O ₃		% Kız. Kaybı		Toplam			
	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
Atık	0,10	0,11	<0,01	0,02	0,11	0,04	0,01	0,02	25,2	27,10	92,56	98,97		
ÇMD(B)		0,10		0,03		0,09		0,01		27,20		92,14		
ÇMD(R)		0,11		0,02		0,11		0,01		24,90		92,76		

X ışınları difraktometre (XRD) cihazı kullanılarak 40 haftalık standart kinetik test döngüsü öncesi ve sonrasında çekilen XRD paternlerinin üst üste çakıştırılmış halleri Tablo 15’de Şekil 34 ve verilmiştir.

Tablo 15. Atık malzeme ve macun dolgu karışımlarının standart kinetik test döngüsü sonrasında mineralojik bileşimlerindeki değişim

Atık	ÇMD(B)	ÇMD(R)
Pirit (FeS ₂)	Pirit (FeS ₂)	Pirit (FeS ₂)
Kuars (SiO ₂)	Kuars (SiO ₂)	Kuars (SiO ₂)
Kaolinit [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	Kaolinit [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	Kaolinit [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]
Barit [BaSO ₄]	Barit [BaSO ₄]	Barit [BaSO ₄]
Dolomit [MgCa(CO ₃)]	Markasit (FeS ₂)	<i>Markasit (FeS₂)</i>
Markasit (FeS ₂)	Dolomit [MgCa(CO ₃)]	Dolomit [MgCa(CO ₃)]
Kalkopirit [CuFeS ₂]	Kalsit [Ca(CO ₃)]	Kalsit [Ca(CO ₃)]
Kalsit [Ca(CO ₃)]	<i>Alit [Ca₂(SiO₄)]</i>	Alit [Ca ₂ (SiO ₄)]
Bassanit [CaSO₄.1/2H₂O]	Larnit(Belit) [Ca ₂ (SiO ₄)]	<i>Larnit (Belit) [Ca₂(SiO₄)]</i>
	Bassanit [CaSO₄.1/2H₂O]	Bassanit [CaSO₄.1/2H₂O]

- Normal font ile yazılan mineraller kinetik test öncesi ve sonrasında tespit edilebilenlerdir.
- **Koyu renkte** yazılan mineraller kinetik test sonrasında oluşumu tespit edilenlerdir.
- *İtalik* yazılan mineraller kinetik test sonrasında ortamda tespit edilemeyenlerdir.



Şekil 34. Kinetik nem hücresi testi sonucunda sülfürlü atığın ve macun dolgunun mineralojik bileşiminin değişimi

XRD paternleri incelendiğinde, kinetik teste tabi tutulan atık ve macun dolgu numunelerindeki pirit içeriğinin azaldığı, genelde kaolinit mineralinin arttığı, atık malzeme içerisindeki kalsit ve dolomitin büyük bir kısmının asidik ortamda tükendiği saptanmıştır. Macun dolgu numunelerinde bulunan çimento fazları alit (C_3S) ve belitin (C_2S) genelde tükendiği, rendelenmiş macun dolgu numunelerinde de markasit mineralinin oksidasyon sonucu ortamda tükendiği anlaşılmaktadır (Tablo 15). Macun dolgu numunelerinde ise 40 haftalık kinetik test döngüsüne rağmen karbonatlı yapıların (kalsit, dolomit) hala ortamda var olduğu görülmektedir. Bu durum, macun dolgu numunelerinde oksidasyonun daha yavaş gerçekleşmesi ve çimentonun yüksek Ca içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Chapman vd. (2003) 107 haftalık kinetik (kolon test yöntemi) test sonucunda monolitik numunelerin dış yüzeyindeki oksidasyon derinliğinin sadece 1,2 mm olduğunu, oksidasyona uğramış kabuk (1,2 mm'lik kısım) içerisinde herhangi bir karbonat mineralinin saptanmadığını ancak gözeneklerde alçıtaşı oluşumunun gözlemlendiğini belirtmiştir. Monolitik macun dolgu numunelerinin geçirimsizliğinin düşük olması nedeniyle nemli ve kuru havanın monolitik haldeki numunelerin sadece dış yüzeyinde sınırlı bir derinliğe kadar etki etmesi, macun dolgu numunelerindeki düşük oksidasyon oranının bir diğer nedenidir. Daha önce sülfürlü atık, granüle ve monolitik macun dolgu numuneleri üzerinde yapılan kinetik (nem hücreli ve kolon) testler sonucunda da başlangıca göre pirit ve kalkopirit miktarının azaldığı saptanmıştır (Verburg vd., 2000; Chapman vd., 2003; Benzaazoua vd., 2004; Ergüler vd., 2014).

Tüm numunelerde bulunan Ca^{+2} ve SO_4^{-2} bassanit ($CaSO_4.0.5H_2O$) mineralinin oluşmasına yol açmıştır. Beton ve macun dolguda genleşme özelliğine sahip bassanit vb. alçıtaşı minerallerinin oluşması zamanla dolguda çatlamlara neden olabilmektedir (Kesimal vd., 2005; Fall ve Benzaazoua, 2005; Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi, 2009; Horkoss vd., 2016). Yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolguda çatlamların olması oksidasyon hızını ve dolgunun yeraltı suları ile etkileşimini arttırabilir. Bu nedenle sülfürlü atıklardan hazırlanan çimentolu macun dolgunun dizayn ve tasarımının uygun (düşük geçirimsizlik, atığa uygun bağlayıcı tipi ve oranı vb.) bir şekilde yapılarak oksidasyona karşı dirençli hale getirilmesi ve/veya dolgunun yeraltında oksidasyon koşullarına maruz kalmasının engellenmesi, yeraltı sularının korunması açısından son derece önemlidir.

3.4. Oksidasyon (SO_4^{-2}) – Nötralizasyon ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Kinetik test sonucu pirit mineralinin oksidasyona uğramasıyla birlikte hem sülfat (SO_4^{-2}) üretilmekte hem de karbonat minerallerinin (kalsit, dolomit) çözünmesiyle birlikte ortama asit nötralizasyon potansiyeline sahip kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve manganez (Mn) salınımı gerçekleşmektedir. Süzüntü sularına salınan kümülatif sülfat (SO_4^{-2}) ve kümülatif nötralizantları ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) kullanılarak çizilecek oksidasyon-nötralizasyon eğrilerinin herhangi bir atık ya da dolgunun jeokimyasal davranışını değerlendirmede değerli bir kriter olduğu belirtilmiştir (Benzaazoua vd., 2004). Bu çalışma kapsamında atık ve macun dolgu numuneleri için çizilen oksidasyon (SO_4^{-2})-nötralizasyon ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) eğrileri Şekil 35'te, bu eğrilere ait eğim değerleri (nötralizasyon ürünleri/oksidasyon ürünleri oranı) ve korelasyon katsayıları (r) Tablo 16'de verilmiştir.

Tablo 16. Oksidasyon-nötralizasyon eğrilerine ait eğim değerleri ve korelasyon (r) katsayıları

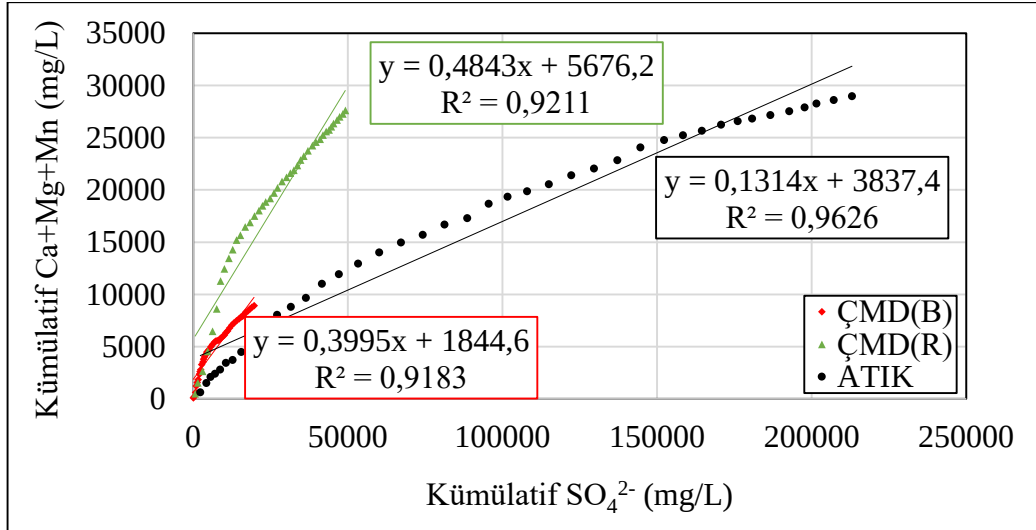
Numune	Eğim değeri	Korelasyon katsayısı (r)
Atık	0,13	0,9626
ÇMD(B)	0,39	0,9183
ÇMD(R)	0,48	0,9211

Şekil 35'de görüldüğü üzere her numune kendine özgü eğim değerleri ve uzunluklara sahip eğrilere sahiptir. Yüksek eğim açısına sahip eğriler yüksek nötralizasyon özelliğini, düşük eğimler ise oksidasyona yatkınlığı ifade etmektedir. Eğrilerin uzunlukları ise numunelerde 40 haftalık NHT testi süresince gerçekleşen salınım miktarları ile doğru orantılıdır, daha uzun eğrilerde salınımların (dolayısıyla reaksiyonların) daha hızlı şekilde gerçekleştiği, kısa eğrilerde ise daha yavaş gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu veriler doğrultusunda değerlendirildiğinde atık numunesinin en düşük eğim değerine (0,13) sahip olması sebebiyle en yüksek oksidasyon eğilimine sahip olduğu, ayrıca eğri uzunluğu dolayısıyla 40 haftalık test süresi boyunca yüksek miktarda salınım gerçekleştirdiği görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında bütün (monolitik) haldeki macun dolgu numunelerine ait eğrilerin rendelenmiş macun dolgu numunelerine ait eğrilere göre daha

kısa eğri boylarına sahip oldukları, dolayısıyla bütün (monolitik) numunelerin daha yüksek nötralizasyon potansiyeli süresine sahip oldukları görülmektedir.

Benzaazoua vd., (2004) sülfidik sülfür (S^{-2}) içeriği %4,23-10,44 arasında değişen 5 farklı atık üzerinde 52 hafta boyunca yapmış olduğu standart nem hücreli kinetik test sonuçlarına ait oksidasyon (SO_4^{-2}) - nötralizasyon ($Ca+Mg+Mn$) eğrilerini oluşturmuştur. Yazarlar eğrilere ait eğim değerlerinin 0,37-0,41 arasında değiştiğini ve korelasyon katsayılarının $r=0,99$ olduğunu belirterek eğrilerin lineer bir davranış sergilediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan atık malzemeye ait eğim değerinin düşük (0,13) olmasının nedeni, %28,77 oranında sülfidik sülfür (S^{-2}) içermesi nedeniyle oksidasyon eğiliminin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

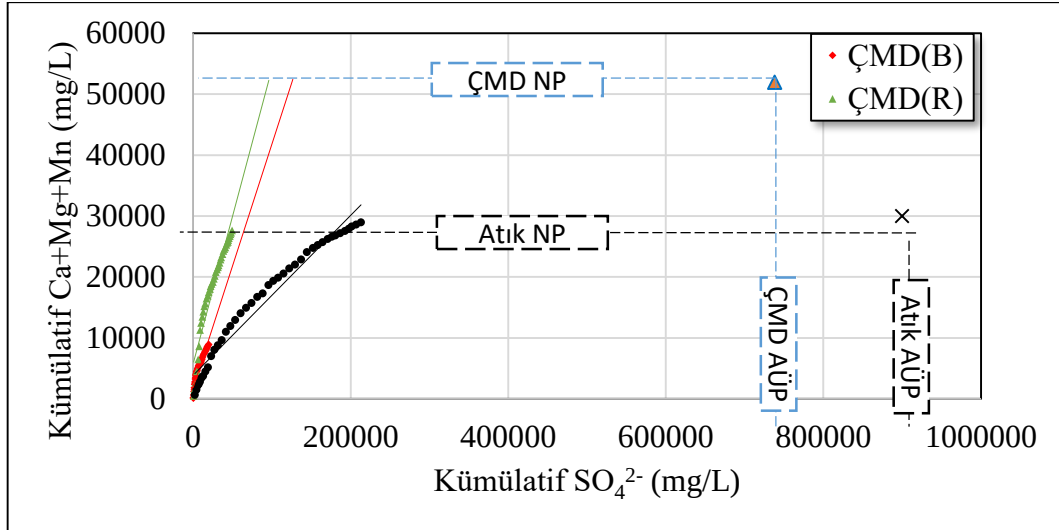
Grafikler incelendiğinde eğrilerin kendi içlerinde lineer olmadığı ve belirli haftalarda eğimlerinde kırılmaların yaşandığı görülmektedir, bu durumun temel sebebinin, kinetik test süresince numuneler üzerinde zamana bağlı olarak meydana gelen fiziksel, mekanik ve kimyasal değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha lineer eğriler oksidasyon ve nötralizasyon mekanizmalarındaki yüksek korelasyona işaret etmektedir. Bu şekilde bir reaksiyon ortamının (daha lineer eğimler) elde edilebilmesi ortam ve malzeme koşullarındaki değişkenlerin minimize edilmesi ile sağlanabilir.



Şekil 35. Atık malzeme ve macun dolgu numunelerine ait oksidasyon (SO_4^{-2})-nötralizasyon ($Ca+Mg+Mn$) eğrileri

Nötralizasyon/oksidasyon eğim çizgileri uzatılarak dolgu numunelerinin nötralizan ($Ca+Mg+Mn$) ve sülfür (SO_4^{-2}) içeriklerinin tükenim süreleri tahmin edilmiştir (Şekil 36).

Bunun için numunelerin deney öncesinde sahip oldukları kimyasal ve mineralojik içerikler ve 40 haftalık testler boyunca gerçekleştirdikleri salınımlar (tükenimler) göz önünde bulundurulmuştur. Bu sonuçlar kinetik test koşullarından doğrudan etkilendiğinden nötralizan ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) ve sülfür (SO_4^{2-}) içeriklerinin tükenim süreleri bir kesinlik arz etmemekle birlikte numuneler arasında bir değerlendirme yapılabilmesi amacıyla kullanılmıştır. Şekil 36'da numunelerin sahip oldukları maksimum nötralizan (NP) ve sülfat (AP) içerikleri belirtilmiştir. Bu limit değerler malzemelerin içerisindeki toplam Ca, Mg, Mn ve sülfat (tüm S'in SO_4 'e dönüşeceği varsayılarak) içeriklerinden hesaplanmıştır. Bu çalışma için numunelerin sahip oldukları yüksek S değerleri sebebi ile nötralizan içeriklerini (Ca, Mg, Mn) sülfat içeriklerinden daha önce tüketiceği öngörülmektedir. Nihai durumda, malzemelerdeki nötralizan içerikleri tükendiği anda ortamda hali hazırda yüksek miktarda sülfidik sülfür (sülfat üretim kapasitesinin) bulunacağı göz önüne alındığında uzun dönemde tüm malzemelerde AMD potansiyelinin olduğu görülmektedir. Ancak bu nihai noktaya ulaşım süreleri her bir malzeme için farklılık göstermektedir. Nötralizanların tüketim hızlarından, malzemelerin tahmini olarak ne kadar süre boyunca nötralizasyon sağlayabileceği hesaplanmıştır (Tablo 17). Bu süreler bir kesinlik ifade etmemekle birlikte numunelerin AMD direnci hakkında önemli veriler arz etmektedir.



Şekil 36. Macun dolgu numunelerinin nötralizan ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) ve sülfür (SO_4^{2-}) içeriklerinin tükenim sürelerinin tahmini

Sonuçlar incelendiğinde ÇMD(B) numunesinin 232 hafta ile en uzun nötralizasyon süresini sağlamış ve 40 haftalık testler boyunca nötralizan içeriğinin %17,18 lik kısmını tüketmiştir. Diğer taraftan, atık neredeyse tüm nötralizasyon içeriğini tüketmiştir (Tablo 17). Sonuçlar değerlendirildiğinde ÇMD(B) numunelerinin ÇMD(R) numunelerine göre daha uzun süre nötralizasyon sağlayacağı öngörülmüştür.

Tablo 17. Numunelerin nötralizasyon-oksidasyon içeriklerini tüketim oranları ve süreleri

% Tüketim	Atık	ÇMD(B)	ÇMD(R)
NP içeriği	96,55	17,18	53,13
AP içeriği	23,68	2,66	6,67
NP/AP	4,078	6,45	7,97
<i>Hesaplanan nötralizasyon/oksidasyon içeriğinin tahmini tükenim süreleri* (HCT haftası)</i>			
NP tükenim	41	232	75
AP tükenim	168	1501	600

* Tükenim süreleri deney ve numune koşullarında bir değişiklik olmayacağı kabul edilerek, numunelerin HCT testi süresince tükettikleri içeriklerin, deney öncesindeki sahip oldukları içerik miktarlarına oranlanması ile hesaplanmıştır. Hesaplanan süreleri kesinlik ifade etmemekle birlikte, örnekler arasında bir değerlendirme yapılabilmesi amacıyla kullanılmıştır.

3.5. Ağır Metal Salınımlarının İçme Suyu Standartlarına Göre Değerlendirilmesi

Standart nem hücreli kinetik test sonucu atık malzeme ve macun dolgu numunelerinden haftalık (40 hafta boyunca) elde edilen süzüntü suyu ağır metal salınım değerleri TS 266 ve EPA (2009) içme suyu standartlarında belirtilen limit değerlere göre karşılaştırılmalı olarak Tablo 18’de verilmiştir.

Tablo 18. Haftalık çözeltilerdeki metalik konsantrasyonların TS 266 ve EPA (2009) içme suyu kriterlerine göre değerlendirilmesi

Nihai SO ₄ (mg/l)					Nihai pH		Konsantrasyonlar > İçme Suyu Limitleri*							
Atık	5925					2.02		As, Al , <i>Be</i> , Cd , Cu , Fe , Pb, Mn , Zn						
ÇMD(B)	650					7.04		As, Al, <i>Cd</i> , Fe, <i>Pb</i> , Mn , Zn						
ÇMD(R)	880					7.28		As, Al, Cu, Fe, Pb, Mn , Zn						
İçme suyu limit değerleri (mg/l)														
	As	Al	Ba	Be	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄		
EPA (2009)	0.01	0.2	2	0.004	0.005	1.3	0.3	0	0.05	0	5	250		
TS 266	0.01	0.2	-	-	0.005	2	0.2	0.001	0.05	0.001	-	250		

* Normal fontlar 5 ölçümünden (haftadan) daha az sayıdaki ihlalleri, *italik fontlar* 15 ölçümünden (haftadan) daha az sayıdaki ihlalleri, **kalınlı fontlar** ise 15 ve daha fazla ölçümdeki (haftadaki) ihlalleri göstermektedir.

Tüm numunelerin sülfat ve Mn salınımları neredeyse tüm haftalarda içme suyu kriterlerinde belirtilen sınır değerlerin üzerinde gerçekleşmiştir. As, Al, Fe, Pb ve Mn salınımları da en az 1 kez (hafta) sınır değerlerin üzerinde gerçekleşmiştir. Atık malzemeden suya Al, Cd, Cu, Fe, Mn ve Zn salınımları neredeyse tüm haftalarda sınır değerleri aşmıştır. Macun dolgu numunelerinin 40 hafta sonundaki süzöntü suyunun nihai pH değerlerinin 7,04-7,62 arasında kalarak içme suyu standartlarında belirtilen sınır değerlerin içerisinde kaldığı, buna karşın atık numunesinden elde edilen süzöntü suyunun 40. hafta sonundaki pH değeri 2,02 değeriyle yüksek asidik özellik taşıdığı görülmüştür. Seipel vd. (2017) %4 bağlayıcı içeren macun dolgudan 7. haftadan sonra yüksek miktarda sülfat (SO_4^{2-}), Cu ve Ni, %2 bağlayıcı içeren macun dolgudan As, Cr, Cu, Ni ve atık malzemeden Sb, As, Cr, Cu, Pb, Ni ve TI salınımları gerçekleştiğini ve bu salınım miktarlarının neredeyse tüm haftalarda o bölgeye ait Montana içme suyu kalite sınıflamasındaki limit değerlerden yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar macun dolgunun atığa kıyasla metal salınımını azalttığını, ayrıca macun dolguda kullanılan bağlayıcının artmasının metal salınımını azalttığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar %2 bağlayıcı oranı içeren bütün haldeki macun dolgu numunesinin kinetik nem hücresinde 11. hafta sonunda ciddi derecede ayrışma gösterdiğini ve ayrışma ile birlikte metal salınımının hızlandığını belirtmişlerdir.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, sülfürce zengin (%28,7 S) cevher zenginleştirme atığı ve aynı atıktan hazırlanan çimentolu macun dolgu (ÇMD) malzemesinin çevresel etkileri (AMD potansiyeli, ağır metal salınımı, uzun dönem davranış tahminleri ve su kalitesine etkisi) statik ve kinetik testler ile araştırılmıştır. Böylece yeraltı üretim boşluklarına atık malzeme depolamak ile ÇMD depolamak arasındaki farklılıklar irdelenmiştir. Ayrıca farklı yapısal formlara (bütün ve rendelenmiş) sahip ÇMD malzemesinin sonuçlara etkisi değerlendirilmiştir. Kimyasal ve mineralojik analizlerle atık ve ÇMD'nin mineralojik ve kimyasal yapısındaki değişim incelenmiştir. Haftalık elde edilen süzüntü suları kimyasal analize tabi tutulmuş ve elde edilen parametre değerleri içme suyu standartlarına göre kıyaslanmıştır. Ayrıca oksidasyon-nötralizasyon eğrileri çizilerek atık ve ÇMD numunelerinin tahmini olarak nötralizasyon ve sülfür içeriklerini tüketme süreleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

- I. Statik test (modifiye ABA) sonuçlarına göre atık malzeme ve macun dolgu (atık+çimento) numunelerinin asit üretme potansiyelleri (NP/AP oranı 0,024-0,030) oldukça yüksektir. Macun dolguda %7 oranında çimento kullanılması NP/AP oranını 0,030'a çıkartsa da bu numuneler de hala asit üretme potansiyeline sahiptir. Çimento içermesine rağmen macun dolgu numunelerinin asit üretme potansiyelleri nötralizasyon potansiyellerinden ~33,5 kat daha yüksektir.
- II. Macun dolgu numuneleri 40 haftalık standart kinetik test süresi boyunca nötr pH seviyelerinde (6,7-7,9) kalmış, atık numunesi ise 12. haftadan itibaren yüksek asidik karakter kazanarak (<pH 5) deney sonunda pH 2,02 seviyesine inmiştir. Elektrik iletkenlik (EC) değerleri ise atık malzemeye ait süzüntü suyunda yüksek, macun dolgu numunelerine ait süzüntü suyunda düşüktür.
- III. Macun dolgu numunelerinde kinetik test süresince gerçekleşen sülfat (SO_4^{2-}) salınımı atık numunesine kıyasla ortalama 7,5 kat düşük olmuştur. Ayrıca, hava ve su difüzyonunun daha kısıtlı olması sebebi ile bütün (monolitik) haldeki macun dolgu numunelerine ait haftalık sülfat salınımları rendelenmiş (taneli yapıya indirgenmiş)

macun dolgu numunelerine kıyasla ortalama 3 kat düşük gerçekleşmiştir. Atık malzemeye ait haftalık sülfat salınımları 1400-7700 mg/l arasında değişirken, macun dolgu numunelerinde salınım miktarı 250-1600 mg/l arasındadır.

- IV. 40 hafta devam eden nem hücreli kinetik test sonuçlarına göre haftalık metal salınımları değerlendirildiğinde, asit oluşumuna bağlı olarak atık malzemeden suya salınan Pb, Ni, Al, Cd, Cu, Fe, Zn, Co, Mn ve Mg konsantrasyonlarının macun dolgu numunelerine kıyasla daha yüksek olduğu, buna karşın çimento içeren macun dolgu numunelerinden As, Ba, Ca, Na, K, Mo ve Sr salınımlarının atık malzemeye kıyasla daha yüksek miktarlarda gerçekleştiği saptanmıştır. Bütün (monolitik) haldeki macun dolgu numunelerinden rendelenmiş (taneli yapıya indirgenmiş) macun dolgu numunelerine kıyasla nispeten daha düşük miktarlarda metalik salınımlar gerçekleşmiştir. Atık malzemeden salınan Al, Cd, Cu, Fe, Mn ve Zn, ÇMD numunelerinden salınan Mn konsantrasyonlarının (en az 15 haftada) TS 266 ve EPA (2009) içme suyu standartlarında belirtilen kriterlerin üzerinde olduğu belirlenmiştir.
- V. Kinetik nem hücresi testi sonunda atık numunesi içerdiği nötralizasyon malzemesinin (Ca,Mg,Mn) yaklaşık %96'sını tüketmiştir, macun dolgu numunelerinde ise bu tükenimler %53 (ÇMD(R)) ve %17,18 (ÇMD(B)) şeklinde gerçekleşmiştir. Atık malzemede bulunan karbonatlı yapılar (kalsit, dolomit) asit oluşumu nedeniyle ortamda çözünmüş ve neredeyse tamamen tükenmiştir. Macun dolgu numunelerinin yüksek CaO içeriğine sahip çimento (%62,43) içermesi nedeniyle bu numunelerdeki nötralizasyon malzemesi (Ca, Mg, Mn) tüketimi düşüktür. En düşük NP tüketimi bütün (monolitik) haldeki macun dolgu numunelerinde gerçekleşmiştir.
- VI. Nötralizasyon (NP)/Oksidasyon (AP) değerlendirmelerine göre; macun dolgu numunelerinin 40 haftalık standart kinetik test süresi boyunca yeterli nötralizasyon potansiyelini sağladığı atık numunesinin ise sağlayamayarak asidik koşullar (AMD) oluşturduğu görülmüştür. Malzemelerde gözlemlenen NP/AP ilişkisi ve gerçekleştirdikleri tükenimler ele alındığında; bütün haldeki macun dolgu numunelerinin rendelenmiş macun dolgu numunelerine kıyasla daha uzun süre nötralizasyon ortamını koruyabileceği, en uzun nötralizasyon süresinin (tahmini olarak 232 hafta) ÇMD(B) numunesine ait olduğu tespit edilmiştir.

5. ÖNERİLER

Elde edilen sonuçlar, macun dolguyu sadece bir atık malzeme olarak tanımlamamak gerektiğini, içerisine çimento ilave edilen ve belirli bir dizayn/tasarımda hazırlanan mühendislik ürünü olduğunu, bu nedenle yeraltı üretim boşluklarına sadece atık malzeme yerleştirilmesi durumu ile bir mühendislik ürünü olan macun dolgunun yerleştirilmesi durumunda jeokimyasal davranış (AMD oluşumu, ağır metal salınımı ve yeraltı su kalitesine etkisi) açısından önemli farklılıkların olduğunu ortaya koymuştur. Yeraltı üretim boşluklarına sadece sülfürlü atık (çimento içermeyen) yerleştirildiğinde ve oksidasyona maruz kalması durumunda kısa sürede (14. Haftadan itibaren) asidik koşulların oluştuğu ve yüksek konsantrasyonlarda ağır metal salınımının gerçekleştiği gözlenmiştir. Diğer taraftan sülfür içeriği yüksek atıklardan hazırlanan çimentolu macun dolgunun yeraltı koşullarında asit maden drenajı (AMD) oluşumunu belirli bir süre engelleyeceği/geciktireceği ancak yeraltında uzun süre oksidasyona maruz kalması durumunda macun dolgunun da AMD oluşumuna ve ağır metal salınımına neden olacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilecek macun dolgunun dizayn ve tasarımı porozite ve geçirimsizliği düşük olacak şekilde yapılmalı, yeraltındaki jeolojik ve hidrojeolojik koşullar dikkate alınmalı, yeraltı koşullarında uzun süre oksidasyona maruz kalma süresi (nem ve hava ile teması) engellenmeli/azaltılmalı, atığa uygun yeterli miktarda (10x20 cm boyutundaki silindirik numuneler 28 günde en az 1 MPa dayanımı sağlamalı) çimento eklenmeli ve gerektiğinde (bu çalışmada olduğu gibi sülfür içeriği yüksek atıklardan hazırlanan macun dolguda) nötralizasyon potansiyeline sahip malzemeler kullanılmalıdır. Ayrıca kinetik test çalışmaları, ÇMD'nin yeraltı depolama koşullarını daha iyi yansıttığı için bütün (monolitik) haldeki macun dolgu numuneleri üzerinde yapılmalıdır.

Ayrıca ÇMD uygulaması öncesi mevcut yeraltı su kalitesinin korunması için dolgunun uygun bir dizayn ve tasarımda hazırlanması ve ÇMD uygulaması esnasında ve sonrasında da periyodik izlemelerin sürdürülmesi, gerektiğinde ÇMD dizayn ve tasarımında yeniden yapılmalıdır. Bu alandaki çalışmaların farklı cevher zenginleştirme atığından (altın atıkları vb.) üretilen macun dolgu numuneleri için de gerçekleştirilmesi ve yeraltı su kalitesine etkisinin ortaya konulması ÇMD'nin yeraltı koşullarında emniyetli ve çevreye duyarlı bir şekilde uygulanmasına katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B. ve Kontopoulos, A. 1997. Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites, *Min. Technol. IMM Trans. Sect A*, 106, A1–A8.
- Aka, M. 2018. Maden Atıklarının Yönetimi & Maden Atıkları Yönetmeliği, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Çevre Mühendisleri Odası, Ankara, 37 s.
- Akçıl, A. ve Koldaş, S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment And Case Studies, *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139–1145.
- ASTM, 2018. Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell, ASTM D5744-18, ASTM International, 24 s.
- Barnes, A., Bowell, R., Warrender, R., Sapsford, D., Sexsmith, K., Charles, J., Declercq, J., Santonastaso, M. ve Dey, B. 2015. Comparison between long-term humidity cell testing and static net acid generation (NAG) tests: Potential for NAG use in preliminary mine site water quality predictions, 10th Int. Conf. on Acid Rock Drainage & Annual Conf. IMWA 2015 (ICARD-IMWA), Santiago / Chile. 10 s.
- Belem T., Benzaazoua, M., Bussière B. ve Dagenais A.M. 2002. Effects of settlement and drainage on strength development within mine paste backfill, Tailings and Mine Waste'02, Ocaak, Rotterdam / Holland, 139–148.
- Benzaazoua, M., Belem, T. ve Bussiere, B. 2002. Chemical Factors That Influence the Performance of Mine Sulphidic Paste Backfill, *Cement and Concrete Research*, 32,7, 1133-1144.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M. ve Archambault, M. 2004. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential, *Environmental Geology*, 46, 1086–1101.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. ve Plante, B. 2014. Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests, *Mine Water Environment*, 33, 54–65.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. ve Plante, B. 2015. ASTM normalized humidity cell kinetic test: protocol improvements for optimal sulfide tailings reactivity, *Mine Water Environment*, 34, 242–257.
- Bowell R.J., Sapsford D.J., Dey B.M. ve Williams, K.P. 2006. Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic test, 7th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), St Louis. 247–270.

- Bowker, L.N. ve Chambers, D.M. The Risk, Public Liability and Economics of Tailings Storage Facility Failures, 56 s. https://earthworks.org/assets/uploads/archive/files/pubs-others/BowkerChambers-RiskPublicLiability_EconomicsOfTailingsStorageFacility. 10 Haziran 2022.
- BRGM. Management of mining, quarrying and ore-processing waste in the European Union, Bureau de Recherches G ologiques et Mini res 79 s. <https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/studies/mining/0204finalreportbrgm.pdf>. 10 Haziran 2022.
- Brodie M.J., Broughton L.M. ve Robertson A.M. 1991. A conceptual rock classification system for waste management and a laboratory method for ARD prediction from rock piles, 2nd Int. Conf. Abat. Acidic. Drainage (CANMET), Montreal, 119–135.
- Chapman, J., Hockley, D., Sexsmith, K., Arthur, B. ve Donahue, S. 2003. Testing Acid Generation in Cemented Paste Backfill, 6th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), Cairns Australia, 863-867.
- Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yanga, X.M. ve Carey, P. 2009. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review, Waste Management, 29, 390–403.
- Cihangir, F. 2011. Aktifleştirilmiş Y ksek Fırın C rufunun Macun Dolguda Bağlayıcı Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, K.T. . Fen Bilimleri Enstit s , Trabzon, 181 s.
- Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Turan, A. ve Deveci, H. 2012. Utilisation of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: Effect of binder type and dosage, Minerals Engineering, 30, 33–43.
-  etiner, E.M.,  nver, B. ve Hindistan, M.A. 2006. Maden Atıkları İle İlgili Mevzuat: Avrupa Birliği ve T rkiye, Madencilik, 45, 1, 23–34.
-  ift i, H. ve Ak il, A. 2006. Asidik Maden Drenajının (AMD) Giderilmesinde Uygulanan Biyolojik Y ntemler, Madencilik, 45, 1, 35–45.
- Day, S.J. 1989. Comments after presentation of: A practical approach to testing for acid mine drainage in the mine planning and approval process, 13th Annu. British Columbia Mine Reclamation Symposium, Vernon.
- EPA. National Primary Drinking Water Regulations, U.S. Environmental Protection Agency, https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf. 10 Haziran 2022.

- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A. ve Deveci, H. 2017. Practical Importance of Tailings for Cemented Paste Backfill, In Paste Tailings Management, Editors: Erol Yılmaz ve Mamadou Fall, Springer International Publishing, Cham/Switzerland, 7-32.
- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H. ve Alp, İ. 2009. Utilization of Industrial Waste Products as Pozzolanic Material in Cemented Paste Backfill of High Sulphide Mill Tailings, Journal of Hazardous Materials, 168, 2-3, 848-856.
- Ercikdi, B., Külekci, G. ve Yılmaz, T. 2015. Utilization of Granulated Marble Wastes and Waste Bricks as Mineral Admixture in Cemented Paste Backfill of Sulphide-rich Tailings, Construction and Building Materials, 93, 573-583.
- Ercikdi, B., Yılmaz, T. ve Külekci, G. 2014. Strength and ultrasonic properties of cemented paste backfill, Ultrasonics, 54,1, 195-204.
- Ercikdi, B. 2009. Mineral ve Kimyasal Katkı Maddelerinin Macun Dolgu Performansına Etkisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 128 s.
- Ergüler, G.K. 2012. Sülfürlü bir maden sahasında asit maden drenaj oluşum potansiyelinin belirlenmesi ve modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 267 s.
- Ergüler, G.K., Ergüler, Z.A., Akçakoca, H. ve Uçar, A. 2014. The effect of column dimensions and particle size on the results of kinetic column test used for acid mine drainage (AMD) prediction, Minerals Engineering, 55, 18-29.
- Ergüler, Z.A. ve Ergüler, G.K. 2015. The effect of particle size on acid mine drainage generation: Kinetic column tests, Minerals Engineering, 76, 154–167.
- E.C., 2009. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities, European Commission, 427-435.
- Fall, M. ve Benzaazoua, M. 2005. Modeling the Effect of Sulphate on Strength Development of Paste Backfill and Binder Mixture Optimization, Cement and Concrete Research, 35, 2, 301-314.
- Fall, M. ve Samb, S.S. 2009. Effect of High Temperature on Strength and Microstructural Properties of Cemented Paste Backfill, Fire Safety Journal, 44, 4, 642-651.
- Ferguson K. ve Morin K. 1991. The Prediction of Acid Rock Drainage - Lessons from the Data Base, 2nd Int. Conf. Abat. Acidic. Drain. (CANMET), Ottawa, 83–106.
- Fernández-Caliani, J. ve Barba-Brioso, C. 2010. Metal Immobilization in Hazardous Contaminated Minesoils After Marble Slurry Waste Application. A Field Assessment at the Tharsis Mining District (Spain), Journal of Hazardous Materials, 181, 1-3, 817-826.

- Frostad S., Klein B. ve Lawrence R.W. 2002. Evaluation of Laboratory Kinetic Test Methods for Measuring Rates of Weathering, Mine Water Environment, 21, 183–192.
- González-Sandoval, M.D.R., Lizárraga-Mendiola, L., SánchezTovar, S.A. ve Durán-Domínguez, M.D.C. 2009. Humidity cell tests: effect of air flow and cycle duration in the quality of leachates, 8th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), Skellefteå / Sweden. 10 s.
- Gray, N.F. 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem, Environmental Geology, 30:1, 62–71.
- Hamberg, R., Maurice, C. ve Alakangas, L. 2018. The formation of unsaturated zones within cemented paste backfill mixtures—effects on the release of copper, nickel, and zinc, Environmental Science and Pollution Research, 25, 21, 20809–20822.
- Hassani, F. ve Archibald, J. 1998. Mine Backfill Handbook, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Canada, 48.
- Hassani, F.P., Ouellet, J. ve Hossein, M. 2001. Strength Development in Underground High-Sulphate Paste Backfill Operation, CIM Bulletin, 94,1050, 57-62.
- Horkoss, S., Escadeillas, G., Rizk, T. ve Lteif, R. 2016. The Effect of the Source of Cement SO_3 on the Expansion of Mortars, Case Studies in Construction Materials, 4, 62-72.
- Karadeniz, M. 2008. Sülfürlü Madenlerin Sorunu Asit Maden Drenajı ve Çözümü, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara, 231 s.
- Kesimal, A., Yilmaz, E., Ercikdi, B., Alp, I. ve Deveci, H. 2005. Effect of Properties of Tailings and Binder on the Short-and Long-term Strength and Stability of Cemented Paste Backfill, Materials Letters, 59, 28, 3703-3709.
- Kuyucak, N. 2002. Acid mine drainage prevention and control options, CIM bulletin, 96-102.
- Lapakko, K. Metal mine rock and waste characterization tools: An overview, Int. Inst. for Environ. and Dev., <http://pubs.iied.org/pubs/pdfs/G00559.pdf>. 10 Haziran 2022.
- Lapakko, K.A. ve White III, W.W. 2000. Modification of the ASTM 5744-96 kinetic test, 5th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), 631–639.
- Lawrence, R.W ve Wang, Y. 1997. Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage, 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, 449–464.

- Lawrence, R.W. 1990. Prediction of the behaviour of mining and processing wastes in the environment,. F. Doyle (ed.), Proceedings Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, 115-121.
- Lawrence, R.W., Poling, G.W. ve Merchant, P.B. Investigation of Prediction Techniques for Acid Mine Drainage, MEND Rep., <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/1161A.pdf>. 328 s, 10 Haziran 2022.
- Lei, L.-q., Song, C.-a., Xie, X.-l., Li, Y.-h. ve Wang, F. 2010. Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia), Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, 8, 1488-1493.
- Li, X., Du, J., Gao, L., He, S., Gan, L., Sun, C. ve Shi, Y. 2017. Immobilization of phosphogypsum for cemented paste backfill and its environmental effect, Journal of Cleaner Production, 156, 137–146.
- Liu, J., Sui, W., Zhang, D. ve Zhao, Q. 2020. Durability of water-affected paste backfill material and its clean use in coal mining, Journal of Cleaner Production, 250, 13 s.
- Lyu. Z., Chai. J., Xu. Z., Qin. Y. ve Cao. J. 2019. A comprehensive review on reasons for tailings dam failures based on case history, Advances in Civil Engineering, 4159306, 1-18.
- Merchant, P.B. ve Lawrence, R.W. Acid rock drainage prediction manual, MEND Rep., <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/1.16.1b.pdf>. 10 Haziran 2022.
- Moodley, I., Sheridan, C.M., Kappelmeyer, U. ve Akçıl, A. 2018. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products, Minerals Engineering, 126, 207–220.
- Morin, K.A. ve Hutt, N.M. 1994. Observed Preferential Depletion of Neutralization Potential Over Sulfide Minerals in Kinetic Tests: Site-Specific Criteria for Safe NP/AP Ratios, Proc. Int. L. Reclam. Mine Drain. Conf. Abat. Acidic Drain., 148–156.
- Morin, K.A. ve Hutt, N.M. 1998. Kinetic Tests and Risk Assessment for ARD, 5th Annual BC Metal Leaching and ARD Workshop, Vancouver, Canada, 10s.
- Morin, K.A. ve Hutt, N.M. Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies, <https://www.mdag.com/book.html>, 10 Haziran 2022.
- Naidu, G., Ryu, S., Thiruvengkatachari, R., Choi, Y., Jeong, S. ve Vigneswaran, S. 2019. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage, Environmental Pollution, 247, 1110–1124.

- Ouattara, D., Belem, T., Mbonimpa, M. ve Yahia, A. 2018. Effect of Superplasticizers on the Consistency and Unconfined Compressive Strength of Cemented Paste Backfills, Construction and Building Materials, 181, 59-72.
- Ouellet, S., Bussière, B., Aubertin, M. ve Benzaazoua, M. 2007. Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results, Cement and Concrete Research, 37, 12, 1654–1665.
- Panchal, S., Deb, D. ve Sreenivas, T. 2018. Mill Tailings Based Composites as Paste Backfill in Mines of U-bearing Dolomitic Limestone Ore, Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 10,2, 310-322.
- Park, I., Tabelin, C.B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M. ve Hiroyoshi, N. 2019. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling, Chemosphere, 219, 588–606.
- Plante, B., Bussière, B. ve Benzaazoua, M. 2012. Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials, J. Geochemical Explor., 114, 57–69.
- Price, W.A. 2009. Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials, MEND Rep., 579 s, http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/1.20.1_PredictionManual.pdf. 10 Haziran 2022.
- Price, W.A. ve Kwong Y.T.J. 1997. Waste rock weathering, sampling and analysis: observations from the British Columbia ministry of employment and investment database, 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, 31–45.
- Rezaie, B. ve Anderson, A. 2020. Sustainable resolutions for environmental threat of the acid mine drainage, Science of the Total Environment, 717, 137211, 9 s.
- Rico, M., Benito, G. ve Díez-Herrero, A. 2008. Floods from tailings dam failures, J. Hazard. Mater., 154, 79–87.
- Rodríguez-Galán, M., Baena-Moreno, F.M., Vázquez, S., Arroyo-Torralvo, F., Vilches, L.F. ve Zhang, Z. 2019. Remediation of acid mine drainage, Environmental Chemistry Letters, 17, 4, 1529–1538.
- Sapsford, D.J., Howell, R.J., Dey M. ve Williams, K.P. 2009. Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage, Miner. Eng., 22, 1, 25-36.
- Schafer, W. 2016. Geochemical evaluation of cemented paste tailings in a flooded underground mine, Mining Meets Water – Conflicts and Solutions, Freiberg / Germany, 714–724.
- Seipel, K.S., Sheumaker D.L. ve Kirk L.B. 2017. Kinetic Tests of Non-Amended and Cemented Paste Tailings Geochemistry in Subaqueous and Subaerial Settings, 13th Int. Mine Water Association Congress (IMWA), Lappeenranta, Finland, 830-835.

- Sherlock, E.J. 1995. Evaluation Of Static and Kinetic Prediction Test Data and Comparison With Field Monitoring Data, Master Thesis, The University of British Columbia, 217 s.
- Simate, G.S. ve Ndlovu, S. 2014. Acid mine drainage: Challenges and opportunities, J. Environ. Chem. Eng., 2, 3, 1785–1803.
- Skousen, J.G., Ziemkiewicz, P.F. ve McDonald, L.M. 2019. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies, Extractive Industries and Society, 6, 1, 241–249.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. ve Smith R.M. 1978. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 495 s.
- SRK. 1989. Draft acid rock drainage technical guide: volume 1 : British Columbia Acid Mine Drainage Task Force report, Steffen Robertson & Kirsten Inc., Victoria, British Columbia, Ministry of Energy Mines and Petroleum Resources. 274 s.
- Stewart, W. 2005. Development of Acid Rock Drainage Prediction Methodologies For Coal Mine, Submitted in fulfilment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in applied science (Minerals and Materials) University of South Australia, Australia.
- Stromberg, B. ve Banwart, S.A. 1999. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size, Applied Geochemistry, 14, 1, 1–16.
- T.C. Resmi Gazete, Maden Atıkları Yönetmeliği. (29417), 15.07.2015, 7.
- Tariq, A. ve Nehdi, M. 2007. Developing Durable Paste Backfill from Sulphidic Tailings, Proc. Waste and Resource Management, 160, 4, 155–166.
- INAP. Global acid rock drainage guide (GARD Guide), The International Network for Acid Prevention, <http://www.gardguide.com>. 10 Haziran 2022.
- Tomiyama, S., Igarashi, T., Tabelin, C.B., Tangviroon, P. ve Ii, H. 2019. Acid mine drainage sources and hydrogeochemistry at the Yatani mine, Yamagata, Japan: A geochemical and isotopic study, Journal of Contaminant Hydrology, 225, 103502. 8 s.
- T.S.E., 2019. Sular - İnsanî tüketim amaçlı sular, TS 266, Ankara, 1 s.
- US E.P.A. Acid Mine Drainage Prediction, US Environmental Protection Agency, 52 s, <https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/amd.pdf>. 10 Haziran 2022.

- Verburg, R.B.M., Atkin, S., Hansen, B. ve McWharther, D. 2000. Subaqueous and Subaerial Kinetic Testing of Paste Tailings, 5th Int. Conf. on Acid Rock Drainage (ICARD), Denver, USA, 877-891.
- Verburg, R.B.M. 2001. Use of Paste Technology for Tailings Disposal: Potential Environmental Benefits and Requirements for Geochemical Characterization, Int. Mine Water Association Symp (IMWA), Belo Horizonte / Brazil, 13 s.
- White III, W.W., Lapakko, K.A. ve Cox R.L. 1997. Static-Test Methods Most Commonly Used to Predict Acid-Mine Drainage: Practical Guidelines for Use and Interpretation, Plumlee GS, Logsdon MJ, Filipek LF, editors. Environ. Geochemistry Miner. Depos., Part A Process. Tech. Heal. Issues Part B Case Stud. Res. Top. Society of Economic Geologists.
- Williamson, N.A., Johnson, M.S. ve Bradshaw, A.D. 1982. Mine Waste Reclamation : the Establishment of Vegetation on Metal Mine Wastes, Mineral Industry Research Organisation, Chandlers Ltd., East Sussex, England.
- Xu, R., Li, B., Xiao, E., Young, L. Y., Sun, X., Kong, T., Dong, Y., Wang, Z., Chen, L. ve Sun, W. 2020. Uncovering microbial responses to sharp geochemical gradients in a terrace contaminated by acid mine drainage, Environmental Pollution, 261, 114226, 14 s.
- Yang, Y., Zhao, T., Jiao, H., Wang Y. ve Li, H. 2020. Potential Effect of Porosity Evolution of Cemented Paste Backfill on Selective Solidification of Heavy Metal Ions, International Journal of Environmental Research and Public Health, 17, 3, 814.
- Yılmaz, E., Kesimal, A. ve Erçikdi, B. 2004. Evaluation of acid producing sulphidic mine tailings as a paste backfill, İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi, 17, 1, 11-19.
- Yılmaz, T. 2013. Numune Boyutunun Macun Dolgu Dayanımına ve Ultrasonik P-Dalga Hızına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 91 s.
- Yılmaz, T. 2019. Asit nötralize edici malzemeler kullanılarak sülfürlü atıklardan duraylı macun dolgu üretiminin araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 153 s.
- Yılmaz, T., Ercikdi, B. ve Deveci, H. 2018. Utilisation of construction and demolition waste as cemented paste backfill material for underground mine openings, Journal of Environmental Management, 222, 250–259.
- Yılmaz, T., Ercikdi, B. ve Deveci, H. 2020. Evaluation of geochemical behaviour of flooded cemented paste backfill of sulphide-rich tailings by dynamic-tank leaching test, International Journal of Mining, Reclamation and Environment, 1–20.

- Yilmaz, E. ve Guresci, M. 2017. Design and Characterization of Underground Paste Backfill, In Paste Tailings Management, Editors: Erol Yilmaz ve Mamadou Fall, Springer International Publishing, Cham/Switzerland, 111-144.
- Yin, S., Shao, Y., Wu, A., Wang, Y. ve Chen, X. 2018. Expansion and Strength Properties of Cemented Backfill Using Sulphidic Mill Tailings, Construction and Building Materials, 165, 138-148.
- Yörükoğlu, A. ve Karadeniz, M. 2003. Asit Maden Drenajı Kestirim Yöntemlerinin Karşılaştırılması, Türkiye 18. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, 125–132.
- Yumlu, M. 2001. Backfill Practices at Cayeli Mine, Proceedings of the International Mining Conference, Haziran, Ankara, 333–339.
- Yumlu, M. 2010. Mining with Paste Fill, AusIMM Cobar Mining Seminar, Cobar / Australia, 26 s.
- Zheng J., Guo L., Sun X., Li, W. ve Jia, Q. 2018. Study on the Strength Development of Cemented Backfill Body from Lead-Zinc Mine Tailings with Sulphide, Adv. Mater. Sci. Eng., 7278014, 9 s.

ÖZGEÇMİŞ

Ercüment KOÇ, İlk ve orta öğrenimini derece ile bitirip Rize Fen Lisesi'nden 2006 yılında başarı ile mezun oldu. Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimini Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde yaptı. 2011 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Maden İşletme A.B.D.'nda akabinde 2020 yılından itibaren Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi A.B.D.'nda Araştırma görevlisi olarak görev yaptı/yapmaktadır. Lisans bitirmesini açık ocak işletmeciliğinde ekonomik analiz ve optimizasyon yapan bir yazılımın kodlanması ve görselleştirilmesi üzerine, yüksek lisansını doğal taş, agrega ve beton karışım hesapları üzerine yaptı, doktora çalışmalarını ise TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında, sülfürlü maden atıkları, çimentolu macun dolgu tasarımı ve çevresel etkileri üzerine yaptı. 4 adedi TÜBİTAK ve 1 adedi KUDAKA olmak üzere bugüne kadar 11 adet bilimsel araştırma projesinin ekibinde yer aldı ve hali hazırda bir çok projede aktif olarak görev almaktadır. Ayrıca, ulusal hakemli dergilerde yayınlanan 4 adet makalenin ve 8 adedi uluslararası olmak üzere 12 adet ulusal ve uluslararası bildirinin ortak yazarıdır. Bu tez çalışması kapsamında ise uluslararası hakemli bir kitapta kitap bölümü hazırlanmış ve basım aşamasındadır. Tez çalışması kapsamında yapılan yayın bilgisi aşağıda sunulmuştur. Ercüment KOÇ, iyi düzeyde ingilizce ve C++ kodlama dillerini bilmektedir.